

**UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID**



**DEPARTAMENTO DE CIENCIA E INGENIERÍA DE  
MATERIALES E INGENIERÍA QUÍMICA**

**PROYECTO FIN DE CARRERA**

**INGENIERÍA TÉCNICA INDUSTRIAL ESPECIALIDAD EN  
MECÁNICA**

**Titulo: MOLIBDENIZADO- ALUMINIZADO DE  
SISTRATOS DE TITANIO Y DE TI6AL4V  
PULVIMETALÚRGICO Y LAMINADO MEDIANTE  
PACK CEMENTATION**

**Autora: BEATRIZ MARTÍN DE HIJAS IGLESIAS  
Tutora: SOPHIA ALEXANDRA TSIPAS**

**Leganés, Julio de 2011**

Título: MOLIBDENIZADO- ALUMINIZADO DE SUSTRATOS DE TITANIO Y DE TI6AL4V PULVIMETALÚRGICO Y LAMINADO MEDIANTE PACK CEMENTATION

Autora: Beatriz Martín de Hijas Iglesias.

Directora: Sophia Alexandra Tsipas.

## EL TRIBUNAL

Presidente: Antonia Jiménez Morales

Vocal: Mª Angustias Auger Martínez

Secretario: Eloy A. Torres Miranda

Realizado el acto de defensa y lectura del Proyecto Fin de Carrera el día 18 de Julio de 2011 en Leganés, en la Escuela Politécnica Superior de la Universidad Carlos III de Madrid, acuerda otorgarle la CALIFICACIÓN de

## MATRÍCULA DE HONOR

---

VOCAL

Mª Angustias Auger Martínez

SECRETARIO

Eloy A.Torres Miranda

PRESIDENTE

Antonia Jiménez Morales

## RESUMEN

En la actualidad tanto el desgaste como la oxidación pueden suponer graves problemas para muchos de los metales y piezas fabricadas con ellos, hasta el punto de acortar la vida útil de multitud de piezas.

Tanto es así, que se puede afirmar que el desgaste y la oxidación constituyen dos de las causas más importantes de degradación de piezas metálicas, elementos mecánicos y equipos industriales. Esto supone grandes pérdidas económicas y de producción en infinidad de sistemas productivos así como en productos terminados. Por ello constituye un reto para la industria metalúrgica el desarrollar nuevos materiales con mejores respuestas ante estos efectos tan nocivos. Con el fin de eliminar o al menos paliar estos impactos negativos se ha realizado este proyecto.

Para la consecución de tal objetivo se ha elegido como material de sustrato el titanio, metal presente en numerosos sectores, desde la industria aeronáutica hasta la química pasando por la medicina. El propósito de este proyecto es conseguir mejoras en el titanio útiles para todos los sectores, pero en concreto para las industrias automovilística y aeronáutica, donde el uso de este metal ha sufrido un importante auge en la última década, estando aún limitado su uso por los efectos del desgaste.

Se han realizado para ello pruebas sobre muestras de titanio puro así como en otras de la aleación Ti6Al4V por ser ésta la aleación más usada de dicho metal.

Como método para lograr tales propósitos se han llevado a cabo recubrimientos difusivos mediante la técnica de pack cementation usando como materiales donantes el molibdeno y aluminio en diferentes proporciones. La elección del molibdeno como revestimiento viene dada por la buena respuesta que dicho material tiene ante el desgaste. Así mismo la incorporación del aluminio se ha elegido por existir estudios anteriores que confirman la mejora de la resistencia a la oxidación del titanio en presencia de este elemento.

## **ABSTRACT**

Nowadays, both wear and oxidation can cause serious problems for many metal parts, to the point of shortening their useful.

It can also be said that the wear and oxidation are two of the major causes of degradation of metal parts, mechanical pieces and industrial equipment. This means large economic and production losses in many productive systems and as well in finished products. Developing new materials with better responses to these harmful effects is a challenge for the metallurgical industry. In order to eliminate or at least mitigate these negative impacts, this project has been developed.

The chosen substrate material in this project has been the titanium, a material used in many applications in the aeronautical and chemical industry and in medicine. The purpose of this project is to obtain improvements in the wear and oxidation resistance of titanium, particularly for its use in the automotive and aerospace sector, where the use of this metal has experienced a boom in the last decade.

Coatings were deposited on pure titanium substrates and on Ti6Al4V alloy substrates for being the most widely used titanium alloy.

As a method to achieve such goals, the pack cementation technique was used to produce the coatings, using as donor materials molybdenum and aluminum in various proportions.

The choice of molybdenum as a coating is given by the good response of that material against wear. The addition of aluminum has been chosen because of previous studies which confirm the improvement oxidation resistance of titanium in presence of this element.

The substrates used were fabricated by powder metallurgy and Ti6Al4V laminated substrates were also used for comparative purposes.

## **PALABRAS CLAVE**

Desgaste: El desgaste de los materiales es un deterioro progresivo que se produce por el contacto entre dos o más elementos. En concreto, el desgaste de las piezas metálicas puede ser definido como una pérdida gradual del metal ocurrida en un cierto tiempo y que provoca desprendimientos de materia y disminución de dimensiones, lo que desemboca en la mayoría de los casos en una pérdida de funcionalidad de la pieza en cuestión. Existen diferentes mecanismos que producen el desgaste por lo que es esencial entender y estudiar los mecanismos involucrados para poder seleccionar el método más adecuado a la hora de retrasar o evitar el desgaste de las piezas.

Oxidación: Se define como la pérdida de electrones de una sustancia o ión o bien el aumento del número de oxidación de dicha sustancia. Una oxidación siempre va acompañada de una reducción o ganancia de electrones, es decir, cuando un material se oxida existe otro, en contacto con él, que se reduce. Los metales, excepto los metales nobles, se encuentran en la naturaleza en forma de minerales (óxidos, nitratos, sulfatos, etc), siendo ésta su forma más estable termodinámicamente. Por tanto al pasar a estado metálico tienden a volver a su forma original y de ahí que sea una máxima en la industria metalúrgica luchar contra la oxidación.

Pack cementation: Es una técnica de recubrimiento usada en piezas metálicas basada en la difusión de uno o varios metales sobre un sustrato con el fin de conseguir una superficie con mejores propiedades mecánicas. Es vital conocer las propiedades tanto del sustrato como de los materiales de recubrimiento para obtener un metal mejorado y con características adecuadas al trabajo que desempeñará en su uso industrial.

Molibdenizado: Se conoce como molibdenizado a la aplicación de una capa de molibdeno a la superficie de algunos metales para mejorar su dureza, resistencia superficial y resistencia a la corrosión entre otras propiedades. El molibdenizado no ha sido una técnica muy estudiada tradicionalmente, pero actualmente tiene gran proyección y en algunos países como Chile, segundo productor mundial de molibdeno, se están realizando numerosos estudios obteniéndose resultados muy positivos en tratamientos cobertores anticorrosivos así como en la consecución de materiales resistentes a altas temperaturas.

## ÍNDICE

<b>RESUMEN</b>	<b>3</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>4</b>
<b>PALABRAS CLAVE</b>	<b>5</b>
Índice	6
Índice de figuras	9
Índice de tablas	12
<b>CAPÍTULO 1 OBJETIVOS</b>	<b>14</b>
1.1 Objetivos	15
1.2 Fases del desarrollo	15
1.3 Medios empleados	16
<b>CAPÍTULO 2: EL TITANIO Y SUS ALEACIONES</b>	<b>17</b>
2.1 Introducción	18
2.2 Aleaciones de titanio	18
2.3 Clasificación de las aleaciones de titanio	19
2.4 Propiedades de las aleaciones de titanio	20
2.5 Aplicaciones	22
2.5.1 Industria aeroespacial	22
2.5.2 Industria automovilística	22
2.5.3 Otras aplicaciones	23
2.6 Aleación Ti6Al4V	24
2.6.1 Comportamiento frente a aspectos de interés	25
2.6.2 Comportamiento frente a otros aspectos	26
2.7 Obtención de titanio y aleaciones	27
2.7.1 Obtención del titanio desde el mineral	27
2.7.2 Obtención del polvo de titanio	28
2.7.3 Procesado del titanio	30

2.8 Tendencias y planteamientos futuros del uso de titanio .....	31
<b>CAPÍTULO 3 METALURGIA DE POLVOS .....</b>	<b>33</b>
3.1 Metalurgia de polvos .....	34
3.2 Proceso pulvimetalúrgico .....	35
3.2.1 Fabricación del polvo .....	36
3.2.2 Mezclado del polvo .....	37
3.2.3 Compactación .....	38
3.2.4 Sinterización .....	39
3.2.5 Operaciones de acabado .....	40
<b>CAPÍTULO 4: TÉCNICAS DE RECUBRIMIENTO .....</b>	<b>41</b>
4.1 Introducción .....	42
4.2 Técnicas de recubrimiento .....	43
4.2.1 Thermal Spraying .....	43
4.2.2 Deposición física de vapor (Physical Vapor Deposition, PVD) .....	44
4.2.3 Implantación iónica .....	46
4.2.4 Recubrimientos difusivos .....	47
4.2.5 Procesos formados químicamente (CFP) .....	48
4.3 Pack cementation .....	49
4.3.1 Introducción .....	49
4.3.2 Principios .....	49
4.3.3 Proceso de difusión .....	50
4.3.4 Descripción del proceso de pack cementation .....	51
4.3.5 Ventajas e inconvenientes de la cementación en paquete .....	53
4.4 Molibdenizado-Aluminizado .....	54
4.4.1 Molibdenizado .....	54
4.4.2 Aluminizado .....	57
4.5 Tratamientos superficiales del titanio .....	59
4.5.1 Recubrimientos frente a oxidación .....	59
4.5.2 Recubrimientos frente a desgaste .....	60
<b>CAPÍTULO 5: DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>63</b>
5.1 Thermocalc .....	64

5.2 Material de sustrato utilizado. Fabricación de las probetas .....	64
5.2.1 Muestras pulvimetalúrgicas .....	64
5.2.2 Muestras laminadas .....	66
5.3 Tratamientos de recubrimiento realizados .....	66
5.4 Caracterización de las muestras .....	69
5.4.1 Caracterización mediante difracción de Rayos – X (DRX) .....	69
5.4.2 Caracterización mediante microscopio electrónico de barrido (MEB o SEM) .....	69
5.4.3 Preparación metalográfica .....	70
<b>CAPÍTULO 6: RESULTADOS .....</b>	<b>72</b>
6.1 Introducción .....	73
6.2 Estudio termodinámico del proceso de difusión mediante Thermocalc .....	73
6.2.1 Elección de temperaturas y tiempo de exposición del pack .....	77
6.2.2 Elección de las cantidades de Mo-Al .....	77
6.3 Resultados obtenidos mediante estudio en Rayos- X y SEM .....	78
6.3.1 Ensayo 1 .....	79
6.3.2 Ensayo 2 .....	88
6.3.3 Ensayo 3 .....	97
6.3.4 Ensayo 4 .....	105
6.3.5 Comparación de los resultados por ensayo y tipo de muestra .....	112
<b>CAPÍTULO 7: CONCLUSIONES .....</b>	<b>115</b>
7.1 Conclusiones .....	116
7.2 Futuras líneas de investigación .....	117
<b>CAPÍTULO 8: ANEXO. DIFRACTOGRAMAS .....</b>	<b>118</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>125</b>



## ÍNDICE DE FIGURAS

### CAPÍTULO 2

<b>Figura 2.1:</b> Resistencia específica frente a temperatura de materiales estructurales comparados con aleaciones de titanio y aluminio .....	<b>19</b>
<b>Figura 2.2:</b> Influencia de los elementos de aleación en los diagramas de fase de las aleaciones de titanio .....	<b>20</b>
<b>Figura 2.3:</b> Posibles aplicaciones de titanio en automóviles .....	<b>23</b>

### CAPÍTULO 3

<b>Figura 3.1:</b> Pasos generales en pulvimetalurgia .....	<b>35</b>
<b>Figura 3.2:</b> Procedimientos para obtención de polvo metálico .....	<b>36</b>
<b>Figura 3.3:</b> Etapas de compactación uniaxial .....	<b>38</b>

### CAPÍTULO 4

<b>Figura 4.1:</b> Técnicas de recubrimiento más comunes .....	<b>43</b>
<b>Figura 4.2:</b> Proceso PVD, ion plating .....	<b>45</b>
<b>Figura 4.3:</b> Diferencias entre un recubrimiento y una superficie implantada .....	<b>46</b>
<b>Figura 4.4:</b> Salto abrupto de composición en la capa formada químicamente $ApBq$ , la interfase de las sustancias iniciales A y B .....	<b>52</b>

### CAPÍTULO 5

<b>Figura 5.1:</b> Prensa manual utilizada para la compactación del material .....	<b>65</b>
<b>Figura 5.2:</b> Horno de alto vacío .....	<b>65</b>
<b>Figura 5.3:</b> Geometría de las muestras pulvimetalúrgicas .....	<b>66</b>
<b>Figura 5.4:</b> Geometría de las muestras laminadas .....	<b>66</b>
<b>Figura 5.5:</b> Horno de mufla utilizado para los recubrimientos .....	<b>67</b>
<b>Figura 5.6:</b> Ciclo utilizado en los recubrimientos .....	<b>68</b>
<b>Figura 5.7:</b> Equipo usado para la obtención de difractogramas .....	<b>69</b>
<b>Figura 5.8:</b> Microscopio electrónico de barrido .....	<b>70</b>
<b>Figura 5.9:</b> a) Cortadora. b) Desbastadora. c) Pulidora .....	<b>71</b>

### CAPÍTULO 6

<b>Figura 6.1:</b> Presión parcial de gases termodinámicamente estables con respecto a la cantidad de $NH_4Cl$ en un pack que contiene 40% wt de Mo a 1000°C sobre Ti puro .....	<b>74</b>
<b>Figura 6.2:</b> Presión parcial de gases termodinámicamente estables con respecto a la cantidad de Al en un pack que contiene 30% wt de Mo a 1000°C sobre Ti puro .....	<b>75</b>
<b>Figura 6.3:</b> Presión parcial de gases termodinámicamente estables frente a temperatura de ensayo .....	<b>76</b>
<b>Figura 6.4:</b> Imagen superficial de muestra de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 1. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 40%wt Mo, 3%wt $NH_4Cl$ . a) Electrones retrodispersados (BSE). b) Detalle de zona de la superficie. c) Imagen obtenida de electrones secundarios (SE) .....	<b>80</b>

<b>Figura 6.5:</b> Sección transversal de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 1. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 40%wt Mo, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl .....	<b>81</b>
<b>Figura 6.6:</b> Imagen superficial de muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 1. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 40% wt Mo, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl. a) Electrones retrodispersados (BSE). b) Electrones secundarios (SE) .....	<b>84</b>
<b>Figura 6.7:</b> Sección transversal de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 1. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 40%wt Mo, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl .....	<b>84</b>
<b>Figura 6.8:</b> Imágenes superficiales de muestra de Ti6Al4V laminado, ensayo 1. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 40%wt Mo, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl. a) Electrones retrodispersados (BSE). b) Electrones secundarios (SE) .....	<b>86</b>
<b>Figura 6.9:</b> Sección transversal de Ti6Al4V laminado, ensayo 1. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 40%wt Mo, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl .....	<b>87</b>
<b>Figura 6.10:</b> Imágenes superficiales de muestra de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 2. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 20%wt Mo, 20%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl. a) Electrones retrodispersados (BSE). b) Electrones secundarios (SE).....	<b>89</b>
<b>Figura 6.11:</b> Secciones transversales de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 2. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 20%wt Mo, 20%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl.....	<b>90</b>
<b>Figura 6.12:</b> Imágenes superficiales de muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 2. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 20%wt Mo, 20%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl. a) Electrones retrodispersados (BSE). b) Electrones secundarios (SE) .....	<b>92</b>
<b>Figura 6.13:</b> Sección transversal de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 2. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 20%wt Mo, 20%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl ..	<b>93</b>
<b>Figura 6.14:</b> Imágenes superficiales de muestra de Ti6Al4V laminado, ensayo 2. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 20%wt Mo, 20%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl. a) Electrones retrodispersados (BSE). b) Electrones secundarios (SE) .....	<b>95</b>
<b>Figura 6.15:</b> Sección transversal de Ti6Al4V laminado, ensayo 2. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 20%wt Mo, 20%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl ...	<b>95</b>
<b>Figura 6.16:</b> Imágenes superficiales de muestra de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 3. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 30%wt Mo, 10%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl. a) Electrones retrodispersados (BSE). b) Electrones secundarios (SE) .....	<b>98</b>
<b>Figura 6.17:</b> Sección transversal de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 3. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 30%wt Mo, 10%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl ....	<b>98</b>
<b>Figura 6.18:</b> Imágenes superficiales de muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 3. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 30%wt Mo, 10%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl. a) Electrones retrodispersados (BSE). b) Electrones secundarios (SE) .....	<b>100</b>
<b>Figura 6.19:</b> Sección transversal de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 3. 30%wt Mo, 10%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl .....	<b>101</b>
<b>Figura 6.20:</b> Imágenes superficiales de muestra de Ti6Al4V laminado, ensayo 3. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 30%wt Mo, 10%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl. a) Electrones retrodispersados (BSE). b) Electrones secundarios (SE) ....	<b>103</b>
<b>Figura 6.21:</b> Sección transversal de Ti6Al4V laminado, ensayo 3. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 30%wt Mo, 10%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl .....	<b>103</b>
<b>Figura 6.22:</b> Imágenes superficiales de muestra de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 4. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 35%wt Mo, 5%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl. a) Electrones retrodispersados (BSE). b) Electrones secundarios (SE) .....	<b>106</b>
<b>Figura 6.23:</b> Sección transversal de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 4. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 35%wt Mo, 5%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl ...	<b>107</b>

**Figura 6.24:** Imágenes superficiales de muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 4. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 35%wt Mo,5%wt Al,3%wt NH<sub>4</sub>Cl. a) Electrones retrodispersados (BSE). b) Electrones secundarios (SE) ..... **108**

**Figura 6.25:** Sección transversal de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 4. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 35%wt Mo,5%wt Al,3%wt NH<sub>4</sub>Cl. **109**

**Figura 6.26:** Imágenes superficiales de muestra de Ti6Al4V laminado, ensayo 4. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón.35%wt Mo,5%wt Al,3%wt NH<sub>4</sub>Cl.a) Electrones retrodispersados (BSE).b) Electrones secundarios (SE) .....**110**

**Figura 6.27:** Sección transversal de Ti6Al4V laminado, ensayo 4. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 35%wt Mo,5%wt Al,3%wt NH<sub>4</sub>Cl .. **111**

## CAPÍTULO 8

**Figura 8.1:** Difractograma. Sustrato Ti pulvimetalúrgico, mezcla 40% wt Mo, 3% wt NH<sub>4</sub>Cl, 57% wt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... **119**

**Figura 8.2:** Difractograma. Sustrato Ti6Al4V pulvimetalúrgico, mezcla 40% wt Mo, 3% wt NH<sub>4</sub>Cl, 57% wt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... **119**

**Figura 8.3:** Difractograma. Sustrato Ti6Al4V laminado, mezcla 40% wt Mo, 3% wt NH<sub>4</sub>Cl, 57% wt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... **120**

**Figura 8.4:** Difractograma. Sustrato Ti pulvimetalúrgico, mezcla 20% wt Mo, 20% wt Al, 3% wt NH<sub>4</sub>Cl, 57% wt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... **120**

**Figura 8.5:** Difractograma. Sustrato Ti6Al4V pulvimetalúrgico, mezcla 20% wt Mo, 20% wt Al, 3% wt NH<sub>4</sub>Cl, 57% wt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... **121**

**Figura 8.6:** Difractograma. Sustrato Ti6Al4V laminado, mezcla 20% wt Mo, 20% wt Al, 3% wt NH<sub>4</sub>Cl, 57% wt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... **121**

**Figura 8.7:** Difractograma. Sustrato Ti pulvimetalúrgico, mezcla 30% wt Mo, 10% wt Al, 3% wt NH<sub>4</sub>Cl, 57% wt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... **122**

**Figura 8.8:** Difractograma. Sustrato Ti6Al4V pulvimetalúrgico, mezcla 30% wt Mo, 10% wt Al, 3% wt NH<sub>4</sub>Cl, 57% wt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... **122**

**Figura 8.9:** Difractograma. Sustrato Ti6Al4V laminado, mezcla 30% wt Mo, 10% wt Al, 3% wt NH<sub>4</sub>Cl, 57% wt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... **123**

**Figura 8.10:** Difractograma. Sustrato Ti pulvimetalúrgico, mezcla 35% wt Mo, 5% wt Al, 3% wt NH<sub>4</sub>Cl, 57% wt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... **123**

**Figura 8.11:** Difractograma. Sustrato Ti6Al4V pulvimetalúrgico, mezcla 35% wt Mo, 5% wt Al, 3% wt NH<sub>4</sub>Cl, 57% wt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... **124**

**Figura 8.12:** Difractograma. Sustrato Ti6Al4V laminado mezcla 35% wt Mo, 5% wt Al, 3% wt NH<sub>4</sub>Cl, 57% wt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ..... **124**

## ÍNDICE DE TABLAS

### CAPÍTULO 2

<b>Tabla 2.1:</b> Propiedades de las aleaciones de titanio $\alpha$ , $\beta$ y $\alpha/\beta$ .....	<b>21</b>
<b>Tabla 2.2:</b> Aleaciones de titanio más utilizadas en aviación .....	<b>22</b>
<b>Tabla 2.3:</b> Aplicaciones del titanio en la industria .....	<b>24</b>
<b>Tabla 2.4:</b> Propiedades de mecánicas de la aleación de titanio Ti6Al4V .....	<b>24</b>

### CAPÍTULO 5

<b>Tabla 5.1:</b> Porcentaje en peso de los componentes del pack de recubrimiento de cada experimento .....	<b>67</b>
---	-----------

### CAPÍTULO 6

<b>Tabla 6.1:</b> Composición de los packs de recubrimiento realizados .....	<b>78</b>
<b>Tabla 6.2:</b> Composición del pack del ensayo 1.Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón .....	<b>79</b>
<b>Tabla 6.3:</b> DRX de las especies presentes en muestra de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 1. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 40%wt Mo, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl .....	<b>79</b>
<b>Tabla 6.4:</b> Composiciones halladas mediante análisis EDX y descripción de sección transversal de muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 1. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón.40%wt Mo, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl .....	<b>82</b>
<b>Tabla 6.5:</b> DRX de las especies presentes en muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico., ensayo 1. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 40%wt Mo, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl .....	<b>83</b>
<b>Tabla 6.6:</b> Composiciones halladas mediante análisis EDX y descripción de sección transversal de muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 1. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 40%wt Mo, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl .....	<b>84</b>
<b>Tabla 6.7:</b> DRX de las especies presentes en muestra de Ti6Al4V laminado, ensayo 1. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 40%wt Mo, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl .....	<b>85</b>
<b>Tabla 6.8:</b> Composiciones halladas mediante análisis EDX y descripción de sección transversal de muestra de Ti6Al4V laminado, ensayo 1. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 40%wt Mo, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl .....	<b>87</b>
<b>Tabla 6.9:</b> Composición del pack del ensayo 2.Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón .....	<b>88</b>
<b>Tabla 6.10:</b> DRX de las especies presentes en muestra de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 2. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 20%wt Mo, 20%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl .....	<b>88</b>
<b>Tabla 6.11:</b> Composiciones halladas mediante análisis EDX y descripción de sección transversal de muestra de Ti6 pulvimetalúrgico, ensayo 2. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 20%wt Mo, 20%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl ..	<b>90</b>
<b>Tabla 6.12:</b> DRX de las especies presentes en muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 2. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 20%wt Mo, 20%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl .....	<b>92</b>
<b>Tabla 6.13:</b> Composiciones halladas mediante análisis EDX y descripción de sección transversal de muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 2. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 20%wt Mo,20%wt Al,3%wt NH <sub>4</sub> Cl ...	<b>93</b>

<b>Tabla 6.14:</b> DRX de las especies presentes en muestra de Ti6Al4V laminado, ensayo 2. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 20%wt Mo, 20%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl .....	<b>94</b>
<b>Tabla 6.15:</b> Composiciones halladas mediante análisis EDX y descripción de sección transversal de muestra de Ti6Al4V laminado, ensayo 2. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 20%wt Mo, 20%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl .....	<b>96</b>
<b>Tabla 6.16:</b> Composición del pack del ensayo 3. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón .....	<b>97</b>
<b>Tabla 6.17:</b> DRX de las especies presentes en muestra de Ti pulvimetalúrgico. Ensayo 3. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 30%wt Mo, 10%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl .....	<b>97</b>
<b>Tabla 6.18:</b> Composiciones halladas mediante análisis EDX y descripción de sección transversal de muestra de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 3. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 30%wt Mo, 10%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl ..	<b>99</b>
<b>Tabla 6.19:</b> DRX de las especies presentes en muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 3. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 30%wt Mo, 10%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl .....	<b>100</b>
<b>Tabla 6.20:</b> Composiciones halladas mediante análisis EDX y descripción de sección transversal de muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 3. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 30%wt Mo, 10%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl..	<b>101</b>
<b>Tabla 6.21:</b> DRX de las especies presentes en muestra de Ti6Al4V laminado, ensayo 3. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 30%wt Mo, 10%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl .....	<b>102</b>
<b>Tabla 6.22:</b> Composiciones halladas mediante análisis EDX y descripción de sección transversal de muestra de Ti6Al4V laminado, ensayo 3. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 30%wt Mo, 10%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl .....	<b>104</b>
<b>Tabla 6.23:</b> Composición del pack del ensayo 4. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón .....	<b>105</b>
<b>Tabla 6.24:</b> DRX de las especies presentes en muestra de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 4. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 35%wt Mo, 5%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl .....	<b>105</b>
<b>Tabla 6.25:</b> Composiciones halladas mediante análisis EDX y descripción de sección transversal de muestra de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 4. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 35%wt Mo, 5%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl ...	<b>107</b>
<b>Tabla 6.26:</b> DRX de las especies presentes en muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 4. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 35%wt Mo, 5%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl .....	<b>108</b>
<b>Tabla 6.27:</b> Composiciones halladas mediante análisis EDX y descripción de sección transversal de muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 4. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 35%wt Mo, 5%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl ..	<b>109</b>
<b>Tabla 6.28:</b> DRX de las especies presentes en muestra de Ti6Al4V laminado, ensayo 4. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 35%wt Mo, 5%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl .....	<b>110</b>
<b>Tabla 6.29:</b> Composiciones halladas mediante análisis EDX y descripción de sección transversal de muestra de Ti6Al4V laminado, ensayo 4. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 35%wt Mo, 5%wt Al, 3%wt NH <sub>4</sub> Cl .....	<b>112</b>

# **Capítulo 1**

## **OBJETIVOS**

## **1.1 OBJETIVOS**

El titanio y sus aleaciones se utilizan ampliamente en las industrias aeronáutica, marina y química debido a sus buenas propiedades específicas, tales como baja densidad, alta resistencia y excelente resistencia a la corrosión. Sin embargo, la pobre resistencia al desgaste y la insuficiente resistencia a la oxidación a alta temperatura que posee limitan su aplicación más amplia **[1]**.

La principal motivación de este proyecto es la obtención de piezas de titanio con mayor resistencia al desgaste y a la oxidación con el fin de eliminar la limitación de uso que tiene este material en la industria automovilística y aeronáutica.

Por ello este trabajo se propone estudiar y obtener resultados sobre la formación de recubrimientos por la co-deposición de molibdeno y aluminio sobre titanio pulvimetalúrgico y Ti6Al4V pulvimetalúrgico y laminado, a través del proceso de recubrimiento difusivo denominado pack cementation.

La elección de estos elementos se ha hecho en base a estudios anteriores que demuestran que el molibdeno como material de revestimiento aporta resistencia contra el desgaste **[2-5]** mientras que el aluminio lo hace contra la oxidación **[6-9]** siendo estos los objetivos principales de este proyecto.

## **1.2 FASES DEL DESARROLLO**

El desarrollo del proyecto se ha llevado a cabo en 6 etapas diferenciadas:

1. Revisión bibliográfica y estudio de los posibles elementos de recubrimiento a utilizar. Elección de dichos elementos.
2. Estudio de la interacción entre los elementos intervinientes en el proceso con aplicaciones informáticas, en este caso mediante el uso del software Thermocalc®.
3. Fabricación y preparación de las muestras de sustrato.
4. Fabricación y realización de los recubrimientos
5. Preparación metalográfica de las muestras.
6. Caracterización de recubrimientos obtenidos mediante el análisis en difractómetro de rayos X y microscopio electrónico de barrido.

### **1.3 MEDIOS EMPLEADOS**

Todo el trabajo experimental asociado al proyecto se ha efectuado en las instalaciones del Campus de Leganés de la Universidad Carlos III de Madrid. Para su realización ha sido necesario el uso de diversos equipos como prensa, hornos de vacío y de atmósfera controlada, difractómetro de rayos-X, microscopio electrónico de barrido, cortadoras, embutidoras, desbastadoras, pulidoras y softwares informáticos. Todo el instrumental utilizado así como la forma de hacerlo se describirá en detalle en el capítulo 5.



## **Capítulo 2**

# **EL TITANIO Y SUS ALEACIONES**

## 2.1 INTRODUCCIÓN

El titanio es el noveno elemento más abundante en la corteza terrestre, si bien no existe un método de extracción suficientemente económico que permita una extracción rentable. Aún así, el titanio está considerado dentro de los materiales más importantes en la industria

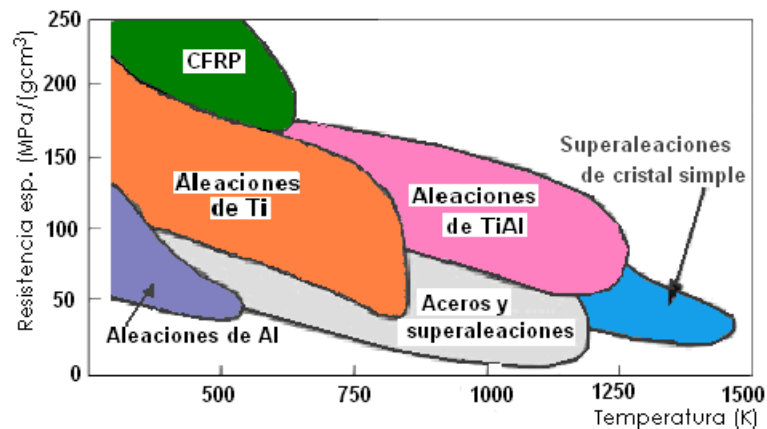
Los minerales que muestran una mayor concentración de titanio son el rutilo ( $\text{TiO}_2$ ) y la ilmenita ( $\text{FeTiO}_3$ ) [10].

Químicamente hablando, el titanio pertenece a los elementos de transición del grupo IV de la tabla periódica. Es considerado un metal no ferroso y ligero, aunque por sus aplicaciones a menudo se compara con el acero, siendo el titanio más ligero y con mejor resistencia mecánica y a la corrosión, pero también más caro. Su número atómico es el 22 y su masa atómica de 47,9 u [11]. Como su banda electrónica está incompleta, permite formar soluciones sólidas con la mayor parte de los elementos sustitucionales que poseen un factor de tamaño de  $\pm 20 \%$ .

El titanio tiene una elevada temperatura de fusión (1668 °C). Posee una estructura hexagonal compacta (fase " $\alpha$ ") hasta 882,5 °C, por encima de esta temperatura experimenta una transformación alotrópica hacia una estructura cúbica centrada en el cuerpo (fase " $\beta$ "), permaneciendo estable hasta el punto de fusión. La transformación anterior también permite la existencia conjunta de las dos fases,  $\alpha$  y  $\beta$  [12].

## 2.2 ALEACIONES DE TITANIO

Las aleaciones de titanio destacan principalmente por su elevada dureza específica y elevada resistencia a la corrosión [11].



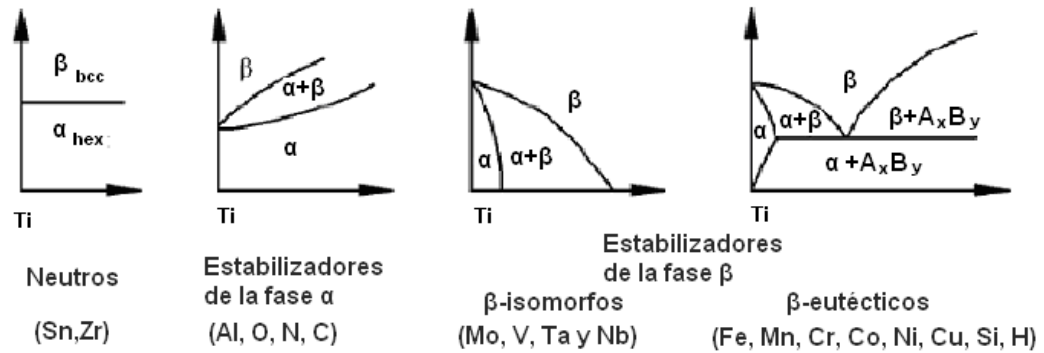
**Figura 2.1: Resistencia específica frente a temperatura de materiales estructurales comparados con aleaciones de titanio y aluminio [10].**

Como se puede observar en la figura 2.1, sólo a temperaturas inferiores a 300 K, plásticos reforzados con fibra de carbono poseen mejores valores de dureza específica que las aleaciones de titanio. A 750 K, la dureza específica de las aleaciones de titanio resulta muy atractiva aunque hay que señalar que la temperatura máxima de aplicación viene limitada por el comportamiento frente a oxidación.

## **2.3 CLASIFICACIÓN DE LAS ALEACIONES DE TITANIO**

Una clasificación habitual de las aleaciones de titanio consiste en distinguir tres grupos: aleaciones  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\alpha/\beta$  [12].

Los elementos aleantes del titanio se pueden clasificar como, estabilizadores de la fase  $\alpha$ , de la fase  $\beta$ , o neutros. En la figura 2.2 pueden observarse los diagramas de fases de aleaciones de titanio para distintos tipos de aleantes.



**Figura 2.2: Influencia de los elementos de aleación en los diagramas de fase de las aleaciones de titanio [12].**

Los elementos estabilizadores de  $\alpha$  (Al, O, N, C), extienden el campo de la fase  $\alpha$  hasta altas temperaturas, mientras que los estabilizadores de la fase  $\beta$  (Mo, V, Ta, Nb, Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si, H) llevan la fase  $\beta$  hacia bajas temperaturas. Los elementos Sr y Zr se consideran como neutros [13].

Entre los estabilizadores de  $\alpha$ , el aluminio es de lejos el más importante aleante del titanio; aunque otros elementos intersticiales como el oxígeno, nitrógeno y carbono también se consideran significativos dentro de este grupo. A medida que se extiende la fase  $\alpha$  a altas temperaturas, aumenta la transición  $\alpha/\beta$ .

Los elementos que reducen la transición  $\alpha/\beta$  y estabilizan la fase  $\beta$  se pueden subdividir en dos grupos: los  $\beta$ -isomorfos (Mo, V, Ta y Nb) y los  $\beta$ -eutécticos (Fe, Mn, Cr, Co, Ni, Cu, Si, H).

## 2.4 PROPIEDADES DE LAS ALEACIONES DE TITANIO

Las propiedades de las aleaciones de titanio están principalmente determinadas por las propiedades de sus fases  $\alpha$  y  $\beta$ , la fracción en volumen y el ordenamiento de las mismas. La fase  $\alpha$  posee mayor densidad de empaquetamiento y tiene una estructura cristalina anisotrópica. En la tabla 2.1 se pueden observar las principales diferencias entre las aleaciones  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\alpha/\beta$ .

	$\alpha$	$\beta$	$\alpha+\beta$
Densidad	+	+	-
Resistencia	-	+	++
Ductilidad	- / +	+	+ / -
Tenacidad	+	- / +	+ / -
Resistencia a la deformación	+	+ / -	-
Comportamiento frente a corrosión	++	+	+ / -
Comportamiento frente a oxidación	++	+ / -	-
Soldabilidad	+	+ / -	-
Conformabilidad en frío	--	-	- / +

**Tabla 2.1: Propiedades de las aleaciones de titanio  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\alpha/\beta$  [3].**

El principal elemento estabilizador de la fase  $\alpha$ , el aluminio, posee aproximadamente la mitad del peso específico del titanio, por lo que las aleaciones  $\alpha$  tienen menor densidad que las aleaciones  $\beta$ , más aún si estás últimas se alean con elementos pesados como el molibdeno o el vanadio [12]. Además, las aleaciones  $\alpha$  sólo muestran una dureza moderada, mientras que las  $\alpha/\beta$  pueden endurecerse hasta niveles muy elevados [11].

El excelente comportamiento de las aleaciones de titanio frente a la corrosión, procede de la elevada afinidad del titanio hacia el oxígeno que produce incluso a temperatura ambiente, una fina capa protectora de óxido encima del metal ( $\text{TiO}_2$ ). Las aleaciones  $\alpha$  son las que mejor resistencia a corrosión poseen.

El comportamiento a oxidación limita la temperatura máxima de utilización de las aleaciones de titanio. Las aleaciones  $\alpha$  son menos susceptibles a oxidarse. Por otro lado, hay que indicar, como se ha comentado en los apartados introductorios, que las aleaciones de titanio en general, poseen baja resistencia al desgaste. La elevada afinidad del titanio por el oxígeno puede producir la transferencia de oxígeno hacia materiales no metálicos produciendo desgaste de tipo adhesivo. Además, la estructura hexagonal compacta (hcp) de estas aleaciones les confiere un elevado coeficiente de desgaste.

Por último, es importante apuntar que la formabilidad de las aleaciones  $\alpha$  y  $\alpha/\beta$  debe realizarse a alta temperatura. La deformación de estas aleaciones a temperatura ambiente es difícil y es necesario aumentar la temperatura para poder formarlos y procesarlos.

## 2.5 APLICACIONES

### 2.5.1 Industria aeroespacial

Actualmente, la escasez de recursos energéticos y el crecimiento del consumo, lleva a la industria de la aviación a intentar reducir el consumo energético por pasajero, sin mermar las prestaciones. Las primeras aplicaciones de aleaciones de titanio en aviones, datan de finales de 1940 en Estados Unidos. Las principales características de estas aleaciones para su uso en aplicaciones aeronáuticas son **[14]**: reducción de peso, resistencia a la corrosión y compatibilidad galvánica con matrices de compuestos poliméricos.

Para evitar la generación y propagación de grietas por fatiga se colocan capas finas de aleaciones de titanio en zonas estratégicas del fuselaje **[11]**. Además, el titanio es el segundo elemento más abundante en los motores, por debajo de las superaleaciones de níquel, mientras que las aleaciones de titanio ocupan el primer puesto en volumen en los motores. En la siguiente tabla se presenta un resumen de las aleaciones de titanio más utilizadas en aviación así como sus aplicaciones.

Aleaciones de Titanio más usadas	Propiedades/ Aplicaciones
Ti-6Al-4V	Uso general por su alta resistencia
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (6-2-4-2)	Resistente a la oxidación y a la deformación
Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (6-2-4-6)	Resistente a la oxidación y a la deformación
Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo (Beta C)	Aleación beta para aplicaciones elásticas
Ti-10V-2Fe-3Al (10-2-3)	Aleación usada para trenes de aterrizaje (B777)
Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al (15-3-3-3)	Alta resistencia al calor
Ti-3Al-2.5V	Media resistencia, usada para tuberías hidráulicas
Ti-4Al-4Mo-2Sn (550)	Resistente a tratamientos a alta temperatura
Ti-5.5Al-3.5Sn-3Zr-1Nb (829)	Resistente a la oxidación y a la deformación
Ti-5.8Al-4Sn-3.5Zr-0.7Nb (834)	Resistente a la oxidación y a la deformación

**Tabla 2.2: Aleaciones de titanio más utilizadas en aviación [14].**

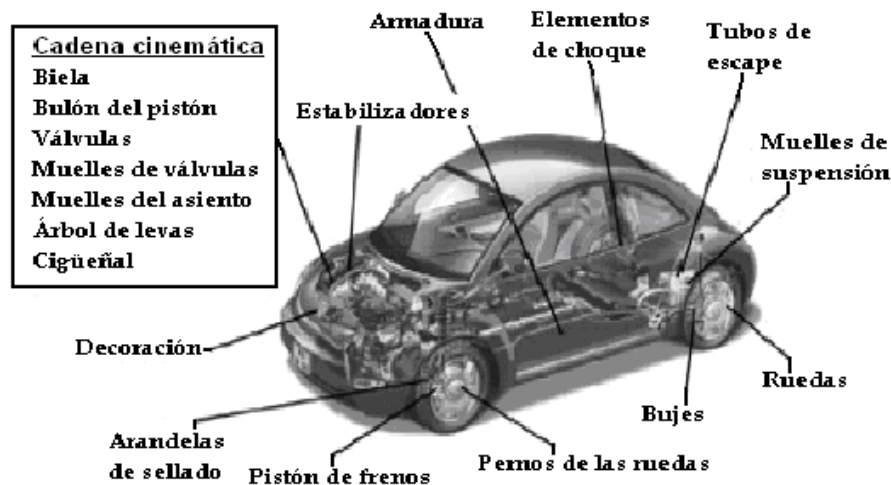
### 2.5.2 Industria automovilística

Debido principalmente al alto coste del titanio, éste no es un material que se haya usado tradicionalmente en el sector automovilístico, pero sus excelentes

propiedades (principalmente baja densidad: tan duro como el acero pero con menos del 60% de su densidad, alta resistencia específica y alta resistencia a corrosión) hacen que actualmente sea empleado en vehículos de competición.

El reto de la industria del Ti es ampliar su mercado gradualmente hasta llegar a la industria del automóvil de grandes series, y una de las condiciones necesarias para alcanzar este objetivo es el desarrollo de procesos de fabricación económicos, marco en el que la pulvimetalurgia puede jugar un papel fundamental en los próximos años. Pero por el momento la industria del automóvil de consumo es conservadora, y ha ido introduciendo lentamente algunos componentes de Ti en los vehículos.

Los primeros en introducir de forma masiva al titanio en el proceso de fabricación fueron Toyota [15] (válvulas en el modelo Altezza por vía pulvimetalúrgica) y el grupo Volkswagen [16] (titanio en la suspensión trasera de vehículos). En la figura 2.3 se muestran las partes de un automóvil en las que sería interesante la introducción de piezas de titanio:



**Figura 2.3: Posibles aplicaciones de titanio en automóviles [3].**

### 2.5.3 Otras aplicaciones

Aparte de estas aplicaciones que son las que interesan de cara al desarrollo de este proyecto el titanio se usa en multitud de sectores de los que se presenta una síntesis en la siguiente tabla:

Sector	Uso
Aplicaciones biomédicas	El hecho de ser un metal biocompatible, además de duro, ligero y resistente hacen que sea usado en numerosas aplicaciones médicas.
Industria energética	Por su resistencia mecánica y química es muy utilizado en sistemas de intercambio térmico de centrales térmicas eléctricas y nucleares.
Industria de procesos químicos	Determinadas aleaciones de titanio se utilizan para fabricar componentes de las industrias de proceso químicos como bombas, depósitos, o reactores.
Construcción naval	Es muy utilizado en construcción naval por su alta resistencia a la corrosión.
Industria relojera	Se utiliza como metal seminoble en el ámbito de la joyería y de la bisutería
Instrumentos deportivos	Se usa en distintos productos deportivos como palos de golf, bicicletas, cañas de pescar, etc.
Decoración	Se han empleado láminas de titanio para recubrir algunos edificios, como el Museo Guggenheim de Bilbao.

**Tabla 2.3: Aplicaciones del titanio en la industria [17], [12], [18].**

## 2.6 ALEACIÓN TI6AL4V

Hoy en día, existen más de cien aleaciones de titanio, siendo el Ti6Al4V (aleación tipo  $\alpha+\beta$ ) la más vendida, superando el 50% de las ventas totales de aleaciones de titanio en Estados Unidos y Europa.

Fue desarrollada a principios de los cincuenta en el Instituto Tecnológico de Illinois, Estados Unidos. Su éxito, se fundamenta en el conjunto global de sus propiedades (ver tabla 2.4): alta resistencia, ligereza, formalidad y buena resistencia a la corrosión [12]. Es la aleación de titanio más estudiada, especialmente por parte de la industria aeroespacial, su mayor consumidor.

Aleación	TB(°C)	Dureza(HV)	E(GPa)	Ys(MPa)	Ts(Mpa)	%EI
Ti6Al4V	995	300-400	110-140	800-220	900-1200	13-16

**Tabla 2.4: Propiedades de mecánicas de la aleación de titanio Ti6Al4V [12].**



### 2.6.1 Comportamiento frente a aspectos de interés

#### RESISTENCIA AL DESGASTE

Debido a la estructura hexagonal compacta (hcp) de las aleaciones de titanio, éstas poseen altos coeficientes de desgaste así como malas propiedades tribológicas **[12] [19]**.

Además, la gran afinidad del titanio con el oxígeno que forma una capa superficial de  $\text{TiO}_2$  provoca la transferencia y adhesión de oxígeno en materiales no metálicos, provocando un severo desgaste adhesivo **[20]**. Debido a esto, las aleaciones de titanio tienden a descascarillarse por lo que no se recomienda su utilización en aplicaciones abrasivas y con desgaste.

Para reducir la fricción de estas aleaciones se usan lubricantes como PFPE (polyperfluoroalkylethe) o aceite de queroseno **[21]**.

También se han realizado diversos tipos de recubrimiento para mejorar la resistencia al desgaste, dichos tratamientos se explicarán en el apartado 4.5 de este proyecto.

#### RESISTENCIA A LA OXIDACIÓN

Como se ha comentado en el epígrafe anterior, tanto el titanio como sus aleaciones forman, a temperatura ambiente, un óxido natural,  $\text{TiO}_2$ . Este óxido tiene un espesor de 2-7 nm y presenta pobres propiedades mecánicas superficiales.

Por la formación de este óxido, a temperatura ambiente no es atacado por oxígeno atmosférico, por humedad, por soluciones alcalinas ni por ácidos diluidos. Pero a partir de  $535^\circ\text{C}$ , la capa de óxido se desintegra y átomos pequeños como los de carbono, oxígeno, nitrógeno e hidrógeno al difundirse hacia el sólido, fragilizan al titanio. En consecuencia, se debe tener especial cuidado durante la fundición, la soldadura o la forja, de evitar la contaminación por estos elementos.

En cuanto a la estructura de la capa de óxido resultante, el  $\text{TiO}_2$  presenta tres fases cristalinas: anatasa (tetragonal), rutilo (tetragonal) y broquita (ortorrómbica). El rutilo es la fase más estable y la anatasa y la broquita pueden existir como formas metaestables **[22]**.

Para mejorar las propiedades de la capa de óxido se han realizado diversos estudios de oxidación que demuestran que estas características se incrementan si se somete el material a oxidación térmica en atmósfera de oxígeno **[23]**.

Al igual que en el apartado anterior, existen numerosos estudios de recubrimientos antioxidación que se detallarán en el apartado 4.5.

#### RESISTENCIA A LA CORROSIÓN

Debido a la capa de óxido que forma el titanio naturalmente, éste posee una elevada resistencia a la corrosión **[11] [12] [24]**. De hecho, el Ti6Al4V presenta alta resistencia a la corrosión en soluciones acuosas como agua de mar, ácidos oxidantes, cloruros (en presencia de agua), etc.

Las condiciones bajo las cuáles el Ti6Al4V puede presentar corrosión son en presencia de ácidos reductores y gases clorados secos.

Al igual que el resto de aleaciones de titanio, el Ti6Al4V es susceptible de fragilización por hidrógeno, ya sea por vía catódica o gaseosa. Por ello, es importante minimizar la cantidad de hidrógeno durante el procesado.

#### 2.6.2 Comportamiento frente a otros aspectos

Tratamientos térmicos: En los productos forjados de Ti6Al4V suelen buscarse enfriamientos rápidos para formar la mayor cantidad de fase alfa posible, puesto que mejora la resistencia al envejecimiento del recocido **[11] [24]**. Por otro lado, algunos tratamientos sobre el Ti6Al4V pueden reducir las tensiones de partes soldadas, otros pueden incrementar la tolerancia al daño de la fase beta por recocido.

Suelen realizarse tratamientos finales sobre Ti6Al4V en vacío o en atmósfera de gas inerte para minimizar la acción del oxígeno e hidrógeno sobre la aleación.

Trabajo en caliente: El Ti6Al4V permite el trabajo en caliente con métodos estándar, como la laminación y la forja. Deben tomarse precauciones para prevenir la formación de TiO<sub>2</sub> en la superficie y al finalizar el proceso, eliminar el TiO<sub>2</sub> existente tras el procesado **[24]**.

Trabajo en frío: Aunque el Ti6Al4V puede obtenerse y ser extruido en frío, debido a su bajo módulo elástico, resulta complicado trabajar con él a temperatura ambiente **[24]**.

Maquinabilidad: En cuanto a los parámetros de corte, se recomiendan bajas velocidades de corte, altos avances y abundantes taladras **[24]**.

## 2.7 OBTENCIÓN DE TITANIO Y ALEACIONES

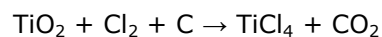
La obtención del metal de titanio puro es difícil, debido a su gran reactividad con el oxígeno, nitrógeno y carbono a alta temperatura. Esto ha motivado que no haya sido posible su producción hasta el S.XX.

### 2.7.1 Obtención del titanio desde el mineral

#### REDUCCIÓN QUÍMICA

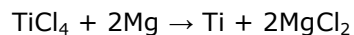
El principal método de reducción química es el proceso de Kroll que consta de los siguientes pasos **[10]**:

1- Obtención de tetracloruro de titanio por cloración a 800°C, en presencia de carbón, mediante la reacción:



2- Purificación del tetracloruro de titanio mediante destilación fraccionada.

3- Reducción del  $\text{TiCl}_4$  con magnesio o sodio molido en una atmósfera inerte, con la reacción:



4- El titanio forma una esponja en la pared del reactor, la cual se purifica por lixiviación con ácido clorhídrico diluido. El  $\text{MgCl}_2$  se recicla electrolíticamente.

5- Se compacta la esponja resultante. Si se reduce el  $\text{TiCl}_4$  mediante sodio en lugar de magnesio, la esponja resultante es granular, lo que facilita el proceso de compactación.

6 - Se funde la esponja en un horno con un crisol de cobre refrigerado, mediante un arco eléctrico de electrodo consumible en una atmósfera inerte.

#### PROCESO AMSTRONG

El proceso Armstrong consiste en la obtención de polvo de titanio de morfología esponjosa por reducción de tetracluro de titanio con un flujo de sodio líquido. Supone una reducción de temperatura con respecto al proceso Kroll, se pasa de 900° C a 500°C **[25]**.

#### PROCESO FFC-CAMBRIDGE

El proceso FFC- Cambridge, descubierto en 1997, presenta la gran ventaja respecto al método Kroll de ser continuo en su operación, permitiendo producir titanio a menor precio **[26]**. Se basa en la extracción de óxidos de metales y aleaciones por medio de electrólisis de sales fundidas.

#### MÉTODO DE VAN ARKEL-DE BOER

Este método fue desarrollado con posterioridad al de Kroll. Se basa en la purificación del titanio mediante descomposición con yodo; este método es poco usado industrialmente y suele emplearse únicamente para la preparación de titanio de muy alta pureza **[27]**, con fines de investigación y a escala de laboratorio.

Dentro de los métodos expuestos para obtener titanio, los electrolíticos son los más prometedores, quizá animados por la repercusión que tuvo la aplicación del método electrolítico Hall-Héroult en la obtención de aluminio, aunque en la práctica la reducción de Ti es más compleja que la del aluminio **[28]**.

### 2.7.2 Obtención del polvo de titanio

#### PROCESO HIDRÓXIDO/DIHIDRÓXIDO

El proceso Hidróxido/Dihidróxido (HDH) se basa en la interacción reversible del titanio e hidrógeno **[29]**. El titanio tiene mucha afinidad por éste último y se hidrogena con facilidad en atmósfera de hidrógeno. El titanio hidrogenado es muy quebradizo y permite obtener polvo muy fino. Además, es fácil eliminar el hidrógeno del polvo formado por calentamiento en vacío. Las partículas obtenidas son adecuadas para la compactación en frío y la consiguiente densificación en el proceso de sinterizado. El tamaño de partícula varía entre 60-140µm. Este método

se utiliza para obtener aleaciones de Ti6Al4V y Ti6Al4V2Sn por medio de la mezcla de aleantes con el titanio como base.

#### ATOMIZACIÓN POR GAS

El proceso de atomización por gas para titanio, denominado TGA, fue desarrollado por Crucible Materials Corporation **[30]**.

Recientemente se ha desarrollado un proceso de atomización con gas para el titanio, en el cual, mientras una barra de titanio puro o aleación funde, chorros de gas (generalmente argón o helio) desintegran el metal fundido transformándolo en gotas, las cuales solidifican mientras están girando en la cámara de atomización. El polvo resultante en este caso es fino, con un tamaño medio de partículas de 70µm aproximadamente. Este proceso ha sido utilizado para la obtención de titanio comercialmente puro y para la obtención de aleaciones como la Ti6Al4V **[13]**.

#### PROCESO ELECTROLÍTICO (ELECTRO ROTATIVO-PLASMA PREP)

El proceso electrolítico consiste en una atomización centrífuga para obtener polvos de aleaciones de titanio **[31]**. Se usa un plasma de helio para fundir el extremo de la barra de metal que se encuentra rotando rápidamente. Las gotas se solidifican en atmósfera de helio. Las partículas obtenidas poseen morfología esférica y buenas características de flujo. El tamaño de partícula para la aleación Ti6Al4V varía entre los 100-300 µm. Existe una variante de este proceso, el modelo REP. En vez de utilizar plasma de helio se usa un arco de wolframio. Permite obtener partículas más pequeñas que el modelo PREP.

#### ALEACIÓN MECÁNICA

Es un método de reciente uso que consiste en una molienda de alta energía, mediante el cual se producen materiales con composiciones y microestructuras singulares y, generalmente, implica una mezcla de polvos y un afinamiento en un contenedor bajo atmósfera de argón. Las aleaciones se forman tras la soldadura, fractura y una nueva soldadura de las partículas, consiguiendo una microestructura extremadamente fina y homogénea **[32]**. Es una técnica para producir aleaciones intermetálicas y compuestos como la aleación Ti6Al4V.

Investigaciones realizadas **[33]** reflejan cómo la obtención de polvos de titanio y sus aleaciones por medio de la aleación mecánica, en contraste con el

método de atomización por gas, introduce carburos y óxidos que causan un incremento de la resistencia, una mayor dureza y una menor ductilidad.

### 2.7.3 Procesado del titanio

Desde la fabricación de las primeras piezas de titanio, se ha buscado optimizar el coste de producción de las mismas. Los principales métodos de fabricación de titanio y sus aleaciones se realizan por moldeo y por vía pulvimetalúrgica [22].

#### POR MOLDEO

La fabricación por moldeo se realiza fundiendo titanio por medio de arco eléctrico en vacío, en un crisol de cobre enfriado por agua. Se forma una delgada capa de titanio entre el material fundido y el crisol, permitiendo una mejor homogenización del material. A continuación se realiza un molde a la cera perdida de material cerámico, por centrifugado. Al titanio obtenido debe realizársele un decapado final debido a la reacción entre el material cerámico del molde con el titanio [12].

#### POR VÍA PULVIMETALÚRGICA

Aunque la conformación de piezas de titanio y de aleaciones de Ti por vía pulvimetalúrgica sigue siendo una minoría, en las tres últimas décadas ha alcanzado un gran desarrollo, especialmente para la industria aeronáutica. La aleación Ti6Al4V fue el punto de partida para ésta técnica en las aleaciones de titanio.

Las principales ventajas de piezas de titanio conformadas con esta técnica respecto a métodos convencionales residen en la reducción del tiempo de producción (entre el 50 y el 80%) y el ahorro de material (reducción de desperdicios de material en torno al 70 y el 80%) [34].

Aún así, hay que señalar que la pulvimetalurgia sigue representando un pequeño porcentaje en la industria del titanio, probablemente debido a que, tradicionalmente, el mayor consumidor de titanio ha sido la industria aeronáutica, que desarrolla materiales con un grado de fiabilidad difícil de alcanzar con materiales pulvimetalúrgicos. Además, el alto coste de los polvos de Ti disponibles

actualmente restringe su uso en aplicaciones no destinadas a la industria aeronáutica.

En el siguiente capítulo (capítulo 3) se hablará en profundidad del proceso pulvimetalúrgico por ser el que se ha usado en la realización de este proyecto. Asimismo, en el capítulo 4 se hará un repaso bibliográfico de las técnicas de recubrimiento utilizadas para mejorar las propiedades del titanio.

## **2.8 TENDENCIAS Y PLANTEAMIENTOS FUTUROS DEL USO DE TITANIO**

El mercado del titanio representa una parte muy pequeña del mercado global de metales. Del total del titanio producido, el 45% se emplea en aplicaciones aeroespaciales, como piezas de motores de aeronaves civiles y militares, otro 45% se emplea en aplicaciones industriales donde es necesaria una alta resistencia a corrosión, y el 10% restante corresponde a aplicaciones creadas por nuevos mercados emergentes [35].

El volumen del mercado del titanio puede experimentar cambios drásticos mediante el desarrollo de aplicaciones por parte de industrias con un gran volumen de producción, como es la industria del automóvil. Sin embargo, las excelentes propiedades de algunos materiales competidores con el Ti, y el elevado precio del mismo dificultan el crecimiento de su cuota de mercado. Dentro de la industria aeronáutica, se han identificado algunos ejemplos de materiales que compiten con el titanio, como es el caso de los materiales compuestos de fibra de carbono en aplicaciones de baja temperatura, y las superaleaciones a altas temperaturas [36].

En el caso del automóvil, el titanio tiene su mayor competidor en las aleaciones férreas, y aunque las propiedades del Ti puedan ser superiores, no se ha introducido en la industria convencional del automóvil debido a que su coste es muy superior. Es improbable que el Ti se emplee en el automóvil hasta que la relación entre coste y prestaciones ofrecidas sea mayor que la del acero.

Aunque el precio del Ti esponja es comparable al de los aceros inoxidables o al de los aceros de alta temperatura, la fabricación de piezas de Ti es notablemente más cara. Por otra parte, aunque la resistencia específica de las aleaciones de Ti es incluso superior a la de los aceros de alta resistencia (aceros Maraging), el módulo

de elasticidad del Ti es la mitad que el de los aceros, por lo que las reducciones de peso no son tan grandes como podría esperarse de los datos de densidad y resistencia específica.

En ocasiones, las propiedades de las aleaciones férreas superan a las de las aleaciones de Ti, como en el caso de la resistencia al desgaste, por lo que la sustitución de éstas por Ti sólo se puede hacer mediante el desarrollo de materiales compuestos con refuerzo de partículas **[37]**.

El uso de materiales compuestos, fácilmente procesables por pulvimetalurgia convencional, parece una vía prometedora para evitar los problemas comentados anteriormente. Se han realizado materiales compuestos de Ti, con refuerzo de TiB, obteniendo resistencias, módulos de elasticidad y resistencias al desgaste que hacen al Ti apto para ser empleado en aplicaciones de automoción **[38]**. Sin embargo, la resistencia a fatiga de los materiales pulvimetalúrgicos suele ser considerablemente inferior a la de los materiales producidos por forja, debido fundamentalmente a la porosidad residual de los primeros.

A corto plazo, las oportunidades del Ti pulvimetalúrgico en aplicaciones de automoción emergerán en pequeños nichos de mercado. Las mayores oportunidades de crecimiento se prevén en áreas menos sensibles al coste, como en la industria médica o artículos deportivos **[39]**.



## **Capítulo 3**

# **METALURGIA DE POLVOS**

### 3.1 METALURGIA DE POLVOS

La pulvimetalurgia o metalurgia de polvos es el método que se ha usado en este proyecto para conformar las muestras objeto de estudio. Es un proceso que sirve para formar piezas metálicas por calentamiento compactado del metal en polvo a temperatura justo por debajo de su punto de fusión.

Aunque el proceso ha existido por más de 100 años como tal, no ha sido sino hasta el último cuarto de siglo cuando se ha vuelto ampliamente reconocido como una forma superior de producción de piezas de alta calidad para una variedad de aplicaciones importantes [40].

A grandes rasgos pueden presentarse sus ventajas de la siguiente forma [25], [41]:

- ✓ Eliminación o minimización de pérdidas de material en forma de chatarra.
- ✓ Eliminación o minimización del mecanizado. El maquinado secundario es virtualmente eliminado.
- ✓ Menor coste de material y energía en la producción de grandes series.
- ✓ Buen acabado superficial.
- ✓ Buen mantenimiento de tolerancias dimensionales.
- ✓ Adecuada para un alto volumen de producción con muy poco desperdicio de material.
- ✓ Obtención de amplia variedad de productos aleados.
- ✓ Fabricación de productos que no pueden obtenerse por otros métodos, como por ejemplo materiales refractarios.

No obstante, la pulvimetalurgia presenta una serie de inconvenientes en el conformado de piezas como son:

- ✗ Elevado coste de producciones pequeñas.
- ✗ Limitación de forma y dimensiones de la pieza o necesidad de matrices complejas.
- ✗ Presencia de porosidad que suele reducir las propiedades mecánicas y la resistencia a la corrosión del material.

En el caso del titanio es importante señalar que la metalurgia de polvos como proceso de conformación representa un pequeño porcentaje, esto es debido a que, como se ha comentado en el capítulo anterior, el mayor consumidor de titanio

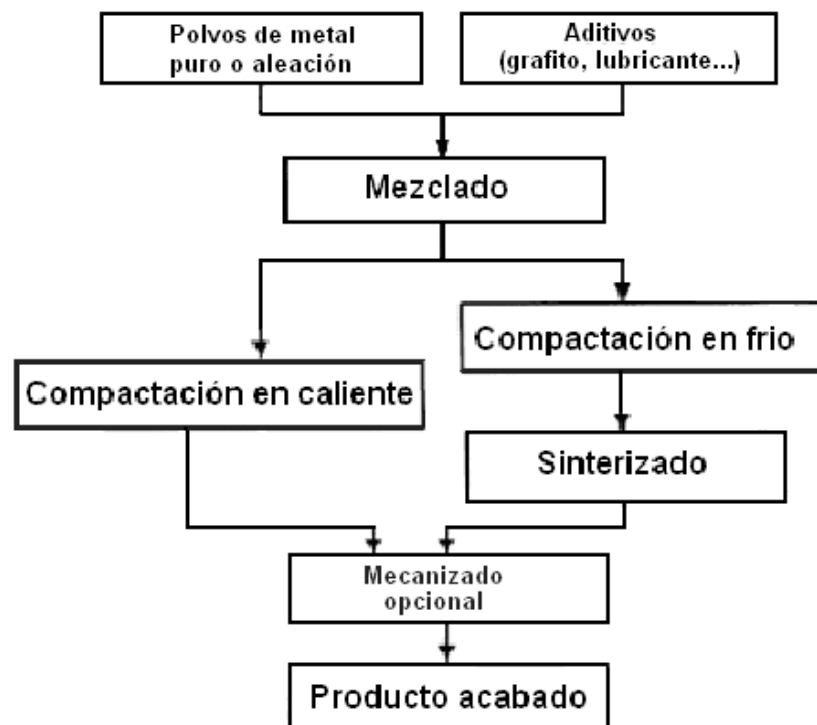
es la industria aeronáutica, y en dicho sector se requieren grados de fiabilidad elevados que es difícil de alcanzar con materiales pulvimetalúrgicos. Por otra parte, el alto coste de los polvos de titanio no suele estar justificado en aplicaciones que no sean aeronáuticas y/o aeroespaciales por lo que existe una limitación en cuanto al uso de esta técnica [35].

### 3.2 PROCESO PULVIMETALÚRGICO

El proceso pulvimetalúrgico consta fundamentalmente de cuatro etapas consecutivas que son: la fabricación de polvos, el mezclado de los mismos, la compactación y la sinterización.

Tras estas fases pueden aplicarse tratamientos superficiales con el fin de mejorar o resaltar alguna propiedad específica o bien para obtener la forma final deseada en el caso de no poseer una matriz que se adapte totalmente a las necesidades geométricas.

En la figura 3.1 pueden verse las etapas señaladas y posteriormente se dará una breve explicación de cada una de ellas.



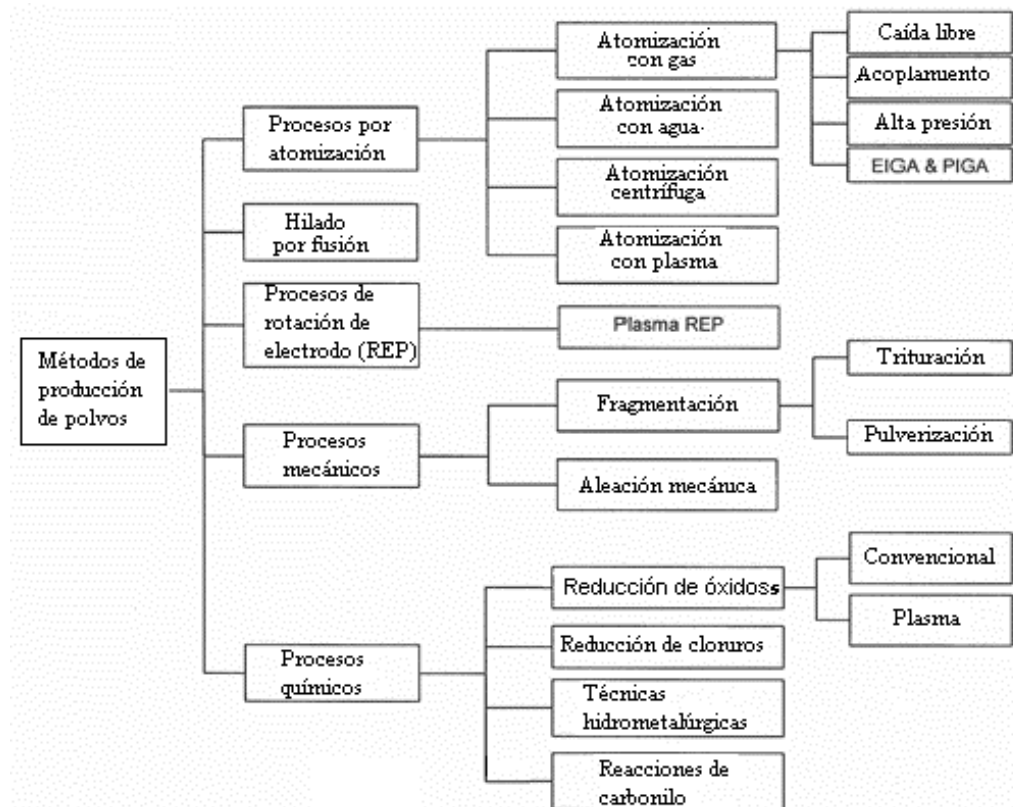
**Figura 3.1: Pasos generales en pulvimetalurgia [25].**

### 3.2.1 Fabricación del polvo

La mayoría de los materiales metálicos no se encuentran en la naturaleza en forma de polvo ni en estado puro por lo que es necesario tratarlos si se desea obtener un polvo del metal.

Uno de los principales retos de la industria pulvimetalúrgica del titanio es conseguir polvo económico y apto para posteriormente ser procesado por las distintas técnicas existentes. Los productores de polvo tienen que ser capaces de garantizar una calidad uniforme del polvo, ya que pequeñas variaciones de composición o de morfología pueden influir notablemente en el procesado del material y en las propiedades finales de los componentes fabricados [35].

Existe una gran variedad de procesos para la obtención del polvo y el método elegido dependerá de las características finales deseadas. En la figura 3.2 se presenta un esquema de los procesos existentes.



**Figura 3.2: Procedimientos para obtención de polvo metálico [31].**

Dentro de los procedimientos vistos, los más utilizados son [25]:

- Mecánicos: el método más empleado para la fabricación de polvo por este procedimiento es la utilización de molinos, como pueden ser de martillos (partículas de 1 mm), bolas y planetarios (partículas de 1 a 100 micras).
- Químicos: los métodos principales son por condensación, reducción de óxidos y precipitación. Se obtienen polvos muy finos y redondeados con gran pureza.
- Electroquímicos: pirólisis, electrolítico, reducción de sólidos. Por estos procedimientos se obtiene una pasta que habrá que moler posteriormente para obtener el polvo.
- Atomización: El metal fundido es separado en pequeñas gotas que luego son congeladas rápidamente antes de que entren en contacto entre ellas o con una superficie sólida. Los dos principales métodos para desintegrar la delgada corriente de metal fundido y solidificar sus partículas son:
  - *Atomización con líquido*: consiste en someter a la corriente de metal fundido al impacto de fuertes golpes de líquido (generalmente agua).
  - *Atomización con gas*: consiste en someter a la corriente de metal fundido al impacto de fuertes golpes de gas (generalmente aire, nitrógeno o argón).

Los procesos por los cuales se da la mayoría de la producción de polvos de titanio son la reducción química, el proceso hidróxido/dihidróxido y la atomización con gas, estos procedimientos están explicados en detalle en el apartado 2.7.2 de este proyecto.

### 3.2.2 Mezclado del polvo

Esta etapa es necesaria para homogeneizar el material formado y así obtener una uniformidad del producto fabricado posteriormente. El homogenizado se realiza tanto si se trata de un único material o una mezcla de ellos, con el fin de evitar cualquier tipo de segregación entre partículas [13].

El lubricante también juega un papel importante en esta fase, ya que su uso permite reducir al mínimo el desgaste de los troqueles y la fricción entre las superficies de moldes y partículas de polvo durante la compactación. El tiempo de mezcla dependerá de los resultados deseados, y se debe prevenir un sobremezclado, para impedir que el tamaño de las partículas disminuya y que éstas se endurezcan.

### 3.2.3 Compactación

Actualmente son dos los tipos de compactación más usados en la metalurgia de polvos, estos son la compactación uniaxial y la compactación isostática.

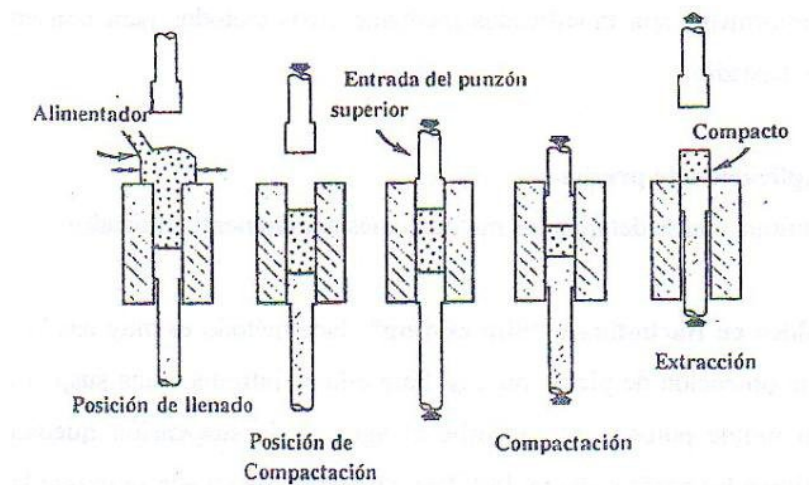
#### COMPACTACIÓN UNIAXIAL

La compactación pretende transformar el polvo de metal en una pieza con una forma y densidad determinada y una resistencia en verde (suficiente) para poder ser manipulada sin fracturarse [42].

Para ello, la cavidad de la matriz se llena de una determinada cantidad de polvo mezclado, se aplica la presión necesaria y, a continuación la parte compactada es expulsada. El prensado se realiza a temperatura ambiente, mientras que la presión depende del material, de las propiedades del polvo utilizado, y de la densidad requerida de la compactación. La fricción entre el polvo y la pared de la matriz se opone a la aplicación de una presión adecuada que disminuye con la profundidad y por lo tanto causa una densidad desigual en el compacto. Así, la relación entre la longitud y el diámetro se mantiene baja para evitar las variaciones sustanciales en la densidad.

Al realizar este proceso hay que tener en cuenta la variación dimensional que se producirá posteriormente durante la sinterización.

Para el caso de compactación uniaxial, que es el que se ha realizado en este proyecto, las etapas se recogen en la figura 3.2:



**Figura 3.3: Etapas de compactación uniaxial [42].**

#### COMPACTACIÓN ISOSTÁTICA

En este tipo de compactación, la presión se transmite mediante un fluido. Este método puede realizarse tanto en frío (*Cold Isostatic Pressing*, CIP) como en caliente (*Hot Isostatic Pressing*, HIP).

a) *Prensado isostático en frío*. Es un método de compactación que se realiza encerrando herméticamente el polvo en moldes elásticos típicamente de goma, látex o PVC, aplicándoles presión hidrostática mediante un fluido que puede ser agua o aceite. Las piezas en verde obtenidas por este sistema tienen propiedades uniformes e isotropas. Una de las principales ventajas de este método de compactación es la alta relación longitud/diámetro que puede obtenerse en las piezas con respecto a la compactación uniaxial. Es un método muy utilizado para la compactación de piezas cerámicas.

b) *Prensado isostático en caliente*. Tiene la ventaja de que la compactación y el sinterizado se realizan en una única etapa encerrando herméticamente el polvo en un recipiente de cristal y exponiéndolo seguidamente a alta temperatura y presión. Al igual que en la compactación en frío, los productos obtenidos por este sistema tienen propiedades uniformes e isotropas. Pueden obtenerse valores elevados de densidad en las piezas debido a la baja porosidad residual que queda en las piezas tras el proceso, con valores en muchos casos superiores al 99% de la densidad teórica del material completamente denso (sin porosidad).

#### 3.2.4 Sinterización

La sinterización es un tratamiento térmico realizado a temperatura inferior al punto de fusión del componente principal, en concreto suele realizarse a temperaturas comprendidas entre el 60% y el 90% de la temperatura de fusión del mayor constituyente. El objetivo de esta fase es aumentar la densificación del material proporcionando la resistencia y dimensión final de la misma.

El proceso debe realizarse en atmósfera protectora, como por ejemplo en vacío, para evitar la oxidación del material, que se elimine el lubricante, etc.

La operación de sinterización garantiza que las partículas de polvo se adhieran con fuerza y que se consiga una mejor aleación.

Las etapas de la sinterización pueden resumirse en tres puntos **[43]**:

1. Acercamiento y unión inicial de las partículas y crecimiento de cuellos entre ellas. El mayor número de contactos provoca un redondeamiento de los poros, a la vez que se produce una cierta densificación de la pieza.
2. Continúa el bordeamiento de los poros y comienza el cierre de los canales, dando lugar a la aparición de poros aislados. En esta etapa se produce la mayor densificación.
3. Se intensifica el cierre de canales dando lugar a poros aislados cada vez más esféricos. La densificación continúa desarrollándose lentamente.

Los principales mecanismos de transporte que se producen durante la sinterización son: difusión en superficie y volumen, evaporación-condensación y fluencia viscosa.

### 3.2.5 Operaciones de acabado

Como se ha comentado en la introducción de este capítulo, los materiales pueden ser sometidos a multitud de procesos una vez que han sido sinterizados. Pueden realizarse operaciones de acabado como mecanizado o tratamientos térmicos con el fin de obtener una mejora de propiedades como la dureza y resistencia mecánica de la pieza. Asimismo pueden ser sometidos a mecanizados con el fin de obtener determinadas geometrías que no hayan podido realizarse con la matriz **[25]**.



## **Capítulo 4**

# **TÉCNICAS DE RECUBRIMIENTO**

## **4.1 INTRODUCCIÓN**

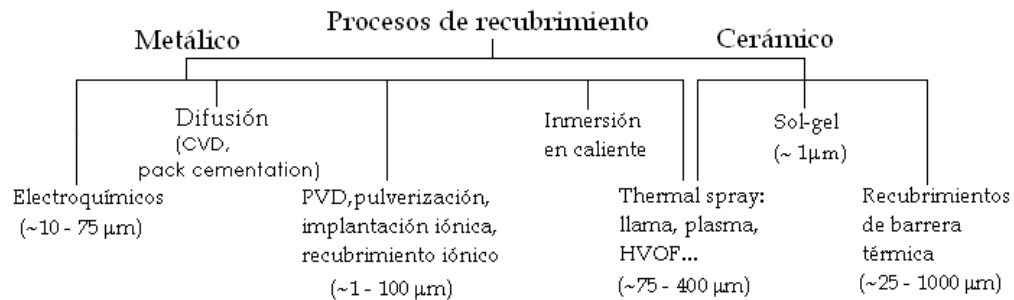
En la actualidad, gran cantidad de procesos industriales se desarrollan en ambientes agresivos caracterizados por altas temperaturas, presiones, fuertes gradientes térmicos, condiciones oxidantes y corrosivas, etc.

Muchos de los materiales contruidos se optimizan para trabajar bajo determinadas condiciones de carga, con el objetivo de reducir los daños debidos a tracción, fatiga, fluencia, etc.

No obstante es necesario considerar deterioros debidos a desgaste, oxidación y corrosión, propios del entorno de trabajo. Es aquí donde los recubrimientos a alta temperatura hacen aparición ya que son útiles para proteger elementos y aleaciones frente a este tipo daños.

Es importante señalar que no todos los materiales están expuestos a las mismas condiciones y por tanto hay que estudiar en cada caso concreto qué factores van a afectar a un determinado componente para poder elegir el recubrimiento más adecuado. Esto es así, porque en muchos casos un recubrimiento apropiado frente a un agente externo dañino puede hacer que el elemento sea más fácilmente atacado por otros factores, por ejemplo, un recubrimiento realizado para obtener resistencia ante corrosión puede resultar perjudicial para proteger frente a oxidación, y viceversa. Por lo tanto la selección del proceso de recubrimiento depende del diseño del componente y de su futura aplicación.

Aunque existen gran cantidad de métodos para recubrir materiales, y muchos de ellos pueden ser aplicados por diferentes técnicas, en la figura 4.1 puede verse a modo de esquema una relación de las técnicas de recubrimiento más utilizadas.



**Figura 4.1: Técnicas de recubrimiento más comunes [44].**

Como puede verse, el grosor de los recubrimientos puede variar de unas cuantas micras a unos milímetros dependiendo de los requerimientos y la técnica utilizada.

El recubrimiento, su grosor y formas de deposición dependerá del uso final del componente y del medio que tiene que resistir.

Es importante recalcar que estas son sólo algunas de las técnicas existentes, y que, en muchas ocasiones, diferentes tipos de recubrimiento pueden ser aplicados por la misma técnica.

## 4.2 TÉCNICAS DE RECUBRIMIENTO

Las técnicas empleadas para recubrir son muy numerosas; en este texto, se hará referencia sólo a algunas de ellas, bien por considerarse importantes, o bien, por considerarse que tienen una mayor relación con el tratamiento de recubrimiento utilizado en este proyecto (explicado en el apartado 4.3).

### 4.2.1 Thermal Spraying

El *thermal spraying* o pulverización térmica se usa para recubrir elementos mecánicos, especialmente para conseguir resistencia al desgaste y aislamiento térmico en componentes altamente expuestos en sistemas energéticos.

El proceso consiste en una fuente de calor que alcanza una temperatura superior a la de fusión de las partículas a proyectar, un medio de introducción de partículas de polvo en la fuente de calor y un mecanismo que acelera y proyecta las

partículas (que ahora son gotas de material fundido) hacia el objetivo a recubrir, de forma que las partículas se adhieran a la superficie y solidifiquen, formando así el recubrimiento [44].

Existen 3 tipos de thermal spraying:

- Proyección de llama: Esta es la forma básica de pulverización en caliente y a menudo implica un quemador de oxi-acetileno como fuente de calor. Tiene la ventaja de ser un sistema barato (el más barato dentro del thermal spraying) pero las velocidades de deposición que se logran no son muy altas lo que lleva a una baja adherencia, alta porosidad y alto nivel de impurezas.

- Proyección de plasma: Se utiliza un arco eléctrico como fuente de calor obteniéndose una temperatura mucho mayor que la que da la pulverización con llama. Esto significa que se pueden depositar materiales con mayor punto de fusión más rápidamente. Además tanto la porosidad como las impurezas disminuyen. Tiene la desventaja del coste y de no permitir una operación manual.

- Proyección térmica de oxy-fuel a alta temperatura (HVOF): Consiste en proyectar partículas que son fundidas en un proceso de combustión y posteriormente aceleradas en una tobera convergente-divergente logrando velocidades de los gases superiores a la velocidad del sonido (se alcanzan velocidades de más de 600 m/s). Con este tipo de recubrimiento se obtienen muy altas densidades y una muy buena adhesión del revestimiento pero tiene el inconveniente de ser muy ruidoso y de ser apto para un número muy limitado de materiales

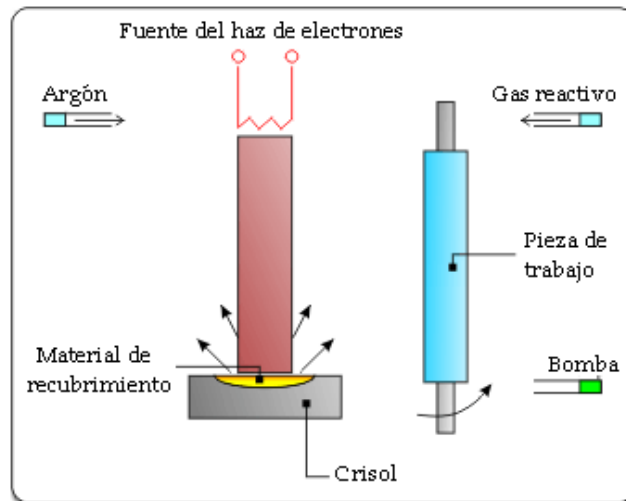
#### 4.2.2 Deposición física de vapor (*Physical Vapor Deposition*, PVD)

Esta técnica se utiliza principalmente para reducir la fricción y el desgaste, o para actuar como una barrera de difusión (para detener la soldadura en frío por ejemplo).

En este procedimiento el material de recubrimiento, inicialmente en estado sólido o líquido, se vaporiza por medio de procesos físicos en iones, átomos o moléculas [45].

El material vaporizado es transportado a través de un ambiente gaseoso de baja presión o en vacío hasta el sustrato, en el cual condensa.

La figura 4.2 muestra un diagrama esquemático de uno de los procesos típicos de PVD, el recubrimiento iónico.



**Figura 4.2: Proceso PVD, ion plating.**

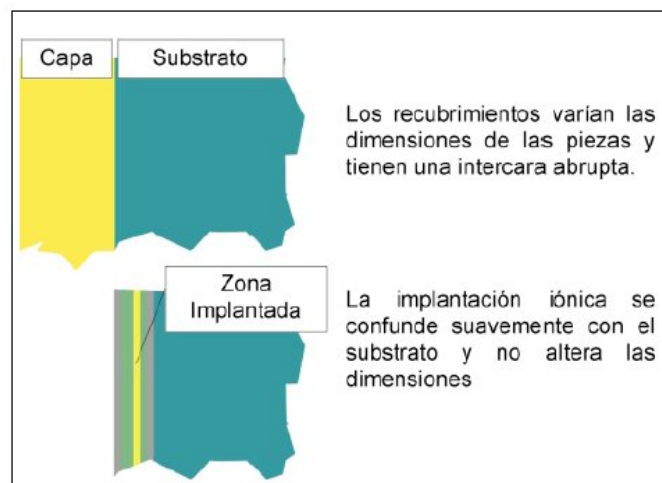
Con este procedimiento se obtienen revestimientos finos y muy bien adheridos, pudiéndose lograr capas más gruesas mediante un recubrimiento multicapa. Debido a que el proceso se lleva a cabo en una cámara de vacío hay problemas de limitación de tamaño de la pieza de trabajo. También tiene el inconveniente de no cubrir adecuadamente la pieza si ésta tiene agujeros profundos u orificios.

Existen numerosos procesos PVD y la diferencia entre ellos suele residir en la forma de vaporizar el material [46].

Si el sistema de evaporación se produce por calentamiento de un haz de electrones sobre un crisol conteniendo el metal, la técnica se denomina *ion plating*. Si la evaporación se produce por efecto de un arco eléctrico que se desplaza sobre el metal (cátodo) se trata de evaporación por arco. Si la evaporación se produce por bombardeo sobre el metal o cerámico (en este caso el blanco o cátodo no tiene por que ser metálico) mediante un haz de iones de un gas inerte (Ar) la técnica se denomina *Sputtering* o pulverización catódica [47].

### 4.2.3 Implantación iónica

Los tratamientos por implantación iónica consisten en someter la superficie de los materiales a un bombardeo energético con un haz de iones que se incrustan en las primeras capas superficiales del sustrato modificando su composición y estructura. Estos tratamientos iónicos pueden aplicarse sobre todo tipo de aceros, aleaciones de aluminio y aleaciones de titanio. Para determinadas aplicaciones también se pueden emplear sobre otros materiales metálicos, cerámicas, vidrios y, especialmente, polímeros [48]. Suelen utilizarse para mejorar la resistencia al desgaste, a la fricción y a la corrosión.



**Figura 4.3: Diferencias entre un recubrimiento y una superficie implantada [48].**

Los tratamientos por implantación iónica ofrecen una serie de ventajas como son:

- ✓ La temperatura de tratamiento no supera los 150°C, pudiendo incluso aplicarse a temperatura ambiente.
- ✓ Al no ser un recubrimiento propiamente dicho, no hay riesgo de que pueda desprenderse.
- ✓ No hay cambios de dimensiones ni de acabados superficiales ni se redondean los filos de las cuchillas o herramientas de corte.
- ✓ Puede aplicarse selectivamente sobre las zonas que requieren tratamiento, sin afectar al resto de la pieza.
- ✓ Pueden aplicarse sobre otros tratamientos, multiplicando sus efectos.

Entre los inconvenientes que presenta esta técnica es importante señalar entre otros:

- ✖ Es una técnica de alto vacío, lo que implica altas inversiones en equipos,
- ✖ Es direccional, por lo que no pueden tratarse dos componentes a la vez, sino que hay que hacerlo secuencialmente.
- ✖ Las partes de la superficie ocultas a la incidencia del haz de iones no pueden ser tratadas.
- ✖ Si se trabaja a altas temperaturas el tratamiento deja de ser eficaz.
- ✖ No admite rectificados posteriores pues destruirían el tratamiento, la implantación debe ser siempre el tratamiento final.

#### 4.2.4 Recubrimientos difusivos

Los recubrimientos difusivos (*diffusion coatings*) tienen el propósito de producir la deposición del material de revestimiento por difusión de dicho material sobre el sustrato por medio de procesos físico-químicos, particularmente mediante reacciones térmicas y electroquímicas.

Los recubrimientos por difusión se depositan, bien calentando el sustrato en una atmósfera inerte en presencia del polvo a recubrir (difusión estado-sólido) o bien, calentándolo en una atmósfera en presencia de un componente volátil del material que reviste (*'out-of-contact gas-phase deposition'*) [49].

Los métodos de difusión estado-sólido incluyen *pack cementation*, que es el método de recubrimiento difusivo más ampliamente utilizado junto con varios métodos de recubrimiento de lecho fluidizado y pintura de polvos en metales. Las técnicas más empleadas en *pack cementation* están basadas en aluminio (*aluminizing*), cromo (*chromizing*) y silicio (*siliconizing*), permitiendo mejorar la resistencia a la oxidación de los sustratos [49]. Debido a que ha sido el sistema de recubrimiento elegido para realizar este proyecto, el *pack cementation* será explicado detalladamente en el apartado 4.3, haciendo una especial revisión al *aluminizing* en la sección 4.4.2 de este proyecto.

#### DEPOSICIÓN QUÍMICA DE VAPOR (*CHEMICAL VAPOR DEPOSITION*, CVD).

La deposición química de vapor es un tipo de recubrimiento difusivo. Existe una gran cantidad de definiciones para CVD en la literatura publicada. Una práctica y común definición de CVD es que se trata de un complejo proceso de deposición

de materiales sólidos (a alta temperatura) como resultado de una reacción química **[50]**. Esta deposición se va formando a partir del crecimiento ordenado de cristales en el sustrato, procediendo el material de dichos cristales del vapor que reacciona **[51]**.

El sustrato a recubrir se calienta en una atmósfera en presencia de un componente volátil del material que reviste. Los elementos depositados lo hacen en forma de átomos, moléculas o una combinación de ambos.

Las reacciones que aparecen en el proceso CVD incluyen reducciones químicas, pirólisis, hidrólisis, carburización y nitrificación **[49]** que pueden darse por separado o conjuntamente.

A través del CVD es posible recubrir elementos metálicos y no metálicos; los metales más comúnmente depositados por CVD son molibdeno, níquel y wolframio **[46]**. También es el proceso por el cual se producen los recubrimientos de diamante y *diamond-like carbon* (DLC). Además, tiene la ventaja de permitir el recubrimiento de componentes ingenieriles de formas complejas y la fabricación de nano-dispositivos, compuesto de Carbón-Carbón (C-C) o compuestos de matriz cerámica (CMCs) **[52]**. El mayor inconveniente que presenta esta técnica son las altas temperaturas que se requieren.

#### 4.2.5 Procesos formados químicamente (CFP)

Este tipo de recubrimiento, que por lo general obtiene capas de entre 10 y 100 micras de espesor, se usa para mejorar la resistencia a la corrosión o desgaste de un componente.

El componente se cubre con los materiales precursores apropiados antes de calentar entre 350 y 600 ° C que es cuando se produce la reacción química deseada y se forma la fina capa. Este proceso se repite varias veces hasta que el grosor deseado es alcanzado.

Entre las ventajas de este método se incluyen el poder recubrir formas con huecos y cavidades así como componentes de gran tamaño (hasta varios metros). Las capas quedan químicamente unidas al sustrato y son completamente densas, ofreciendo una excelente resistencia a la corrosión.



Es un método muy similar al pack cementation, que se explicará a continuación, con la importante diferencia de que no permite las altas temperaturas en el proceso.

## **4.3 PACK CEMENTATION**

### 4.3.1 Introducción

El *pack cementation* o cementación en paquete es un tipo especial de recubrimiento difusivo de tipo químico que se realiza en fase sólida y en reactores cerrados. Es un método sencillo, barato y reproducible para el revestimiento uniforme de un gran número de componentes de forma compleja.

Este procedimiento se utilizado para proporcionar resistencia al desgaste, la corrosión y para fabricar revestimientos resistentes a la oxidación en piezas del motor de procesos químicos y del petróleo, ejes de bomba, válvulas, tuercas cilíndricas, pernos, etc. En función del elemento a difundir, se añade al final del nombre del elemento el sufijo '-izing', (en inglés) por ejemplo, aluminizing, chromizing, etc.

### 4.3.2 Principios

El mecanismo de difusión de los revestimientos en general, y del pack cementation en particular, puede describirse siguiendo tres etapas básicas causadas por la movilidad termoquímica de los átomos participantes en el proceso de difusión [53]:

1. Formación de átomos activos del material que se pretende difundir en el sustrato, en función de la composición de la fase de difusión;
2. La adsorción de los átomos activos por parte del material de sustrato, que depende del carácter de la inter-reacción mutua entre los componentes de la fase de difusión y con el sustrato;
3. Difusión del elemento (o elementos) en los átomos del metal o aleación. Esta difusión viene controlada por: la relación de radios atómicos entre el material a difundir y el sustrato, la energía de activación, la solubilidad mutua de aleación o de los elementos reaccionante, etc. Los átomos activos pueden

difundir más fácilmente en una estructura cristalina que tiene muchas vacantes, límites de granos, dislocaciones y otros defectos de la misma.

Es conveniente que el elemento a difundir tenga solubilidad ilimitada con el material de sustrato o bien forme compuestos intermetálicos y/o enlaces químicos. En el caso de que no sea así, los elementos a difundir pueden formar las llamadas "estructuras independientes" (por ejemplo, elementos activos no metálicos con un radio pequeño, como B, C o N, forman soluciones sólidas de sustitución al difundir con elementos no metálicos de gran radio atómico)

#### 4.3.3 Proceso de difusión

El proceso causa la difusión del material de recubrimiento para dispersarse en la dirección del sustrato de más baja concentración. La cantidad que difunde es igual a la diferencia entre la cantidad de elementos de la capa de difusión que pasa en el sustrato y en la dirección contraria (sustrato de elementos en la capa). Por lo tanto, la cantidad es proporcional al gradiente de concentración (o a la disminución de la concentración a una distancia X desde una interfaz de referencia). Esta relación se expresa por la Primera Ley de Fick

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

A su vez, D depende de la frecuencia ( $V_0$ ) de los saltos de los átomos de una posición a otra, y de sus diámetros atómicos, por lo que

$$D = a^2 \cdot V_0$$

La carga de la concentración del elemento difundido con el tiempo (t) se expresa por la segunda ley de Fick

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

La relación entre el coeficiente de difusión (D) y la temperatura sigue la ley de Arrhenius

$$D = D_0 e^{-(Q/RT)}$$

Donde:

$D_0 = a^2 \cdot V_0$  = Factor de frecuencia ( $\text{cm}^2/\text{s}$ );

Q = Energía de activación ( $\text{cal} / \text{g átomo}$ );

R = Constante universal de los gases ( $\text{cal} / \text{g mol}$ );

T = Temperatura (K)

La energía de activación es la energía requerida para producir el movimiento difusivo de un mol de átomos. Una gran energía de activación resulta en un coeficiente de difusión relativamente pequeño.

En resumen, el coeficiente de difusión aumenta cuando ocurre lo siguiente:

- Aumenta la temperatura de difusión,
- Aumenta el número de vacantes u otros defectos en la red cristalina del material, incluyendo una red menos perfecta,
- Disminuye el radio atómico de los elementos a difundir y aumenta su concentración,
- Baja la activación de la difusión.

#### 4.3.4 Descripción del proceso de pack cementation

La cementación en paquete, o difusión del paquete, es un proceso que difunde el material de revestimiento en el sustrato, en general, con el fin de impartir alta resistencia a la oxidación a altas temperaturas. Frecuentemente, el material de revestimiento es un polvo de aluminio, silicio y cromo o aleaciones de estos materiales, aunque en los últimos tiempos se están realizando pack cementations con otros tipos de materiales como boro, cobalto, carbono o molibdeno como es el caso de este proyecto.

Las piezas a recubrir se colocan en un recipiente cerámico con una mezcla del material de revestimiento y un polvo inerte, como el óxido de aluminio y una sal de haluro (por ejemplo  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ). El recipiente se coloca en un horno con atmósfera protectora (hidrógeno o argón) y se calienta hasta la temperatura elegida para el proceso de difusión a la cual el pack reacciona con la sal para formar un vapor de halogenuros metálicos, generándose el transporte de las especies de vapor para formar el recubrimiento **[45]**.

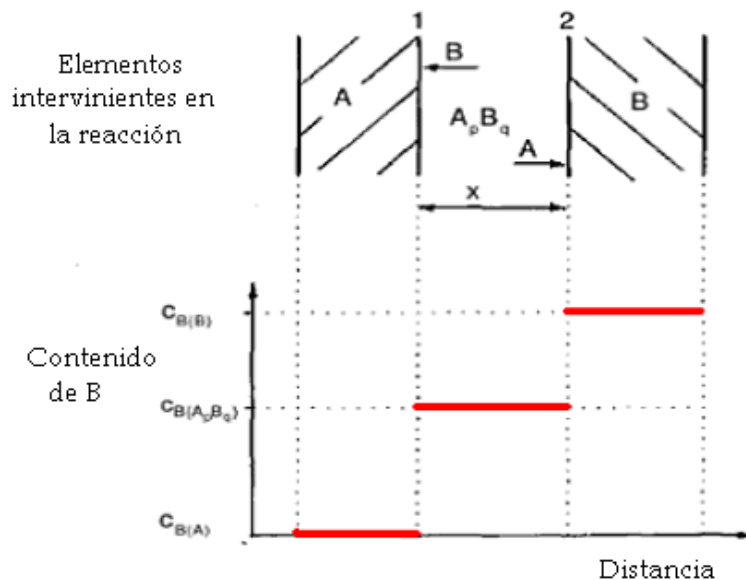
De forma esquemática se puede decir que el proceso de formación de la capa de recubrimiento por pack cementation sigue los siguientes pasos **[53]**:

1. Generación de gases precursores en presencia del material que formará el recubrimiento.
2. Absorción de los gases precursores por el sustrato.
3. Descomposición de los gases precursores.
4. Alternancia de dos pasos consecutivos:

a) Difusión de átomos (o iones) de la superficie del sustrato y del resto de sustancias reactantes.

b) Reacción química de los átomos, dando lugar a la capa de recubrimiento por medio de la participación de los átomos difusivos procedentes de la superficie del sustrato y del resto de componentes.

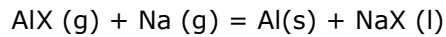
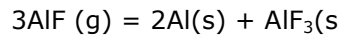
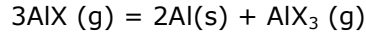
Hay que señalar que el proceso se rige por reacciones heterogéneas por lo que la concentración de los componentes es diferente de un punto a otro y en la interfase cambia de manera brusca, con lo que el resultado queda como se ve en la figura 4.4 [53]:



**Figura 4. 4: Salto abrupto de composición en la capa formada químicamente  $A_p B_q$ , la interfase de las sustancias iniciales A y B [53].**

Como se dijo con anterioridad, las técnicas más empleadas en pack cementation están basadas en aluminio (*aluminizing*), cromo (*chromizing*) y silicio (*siliconizing*). Es necesario recalcar la importancia de los gases precursores en presencia de Al, Cr y Si de los tres procesos anteriores, que permiten la formación del recubrimiento. Sus reacciones se muestran a continuación:

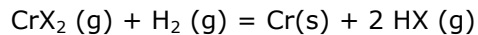
ALUMINIZING: el elemento a depositar es el aluminio. El aluminizado suele realizarse por tres tipos de reacciones [54]:



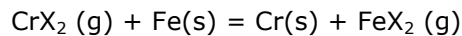
Siendo X= F, Cl, Br o I.

La primera reacción es la más extendida. En ella, el activador reacciona con el aluminio dando lugar a AlX (g) que se descompone en Al(s) para dar lugar al proceso difusivo y en AlX<sub>3</sub> (g), que permite regenerar parte del AlX (g) de partida.

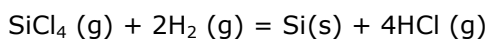
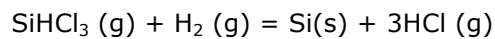
CHROMIZING: la reacción predominante para la deposición de cromo es **[55]**:



Para sustratos de acero la reacción cambia a:



SILICONIZING: Las reacciones de reducción del SiHCl<sub>3</sub> (g) y SiCl<sub>4</sub> (g) son las que más probabilidades aportan para que se deposite silicio en la superficie **[56]**:



Aluminizing, chromizing y siliconizing, se aplican principalmente en las palas de turbinas de motores de aviación para mejorar la resistencia a la corrosión de aleaciones de níquel **[49]**. El aluminizado proporciona una protección adecuada para muchos de los motores actuales y se hablará de él con más detalle en el apartado 4.4.2. Cuando se requiere mayor resistencia a la oxidación se prefiere cromizado y si los motores pueden estar en contacto con ambientes marinos, se prefiere el siliconizing.

#### 4.3.5 Ventajas e inconvenientes del proceso de cementación en paquete

Entre las ventajas que ofrece el proceso de pack cementation destacan:

- ✓ El recubrimiento queda metalúrgicamente unido al sustrato.
- ✓ Permite el procesamiento para la producción de grandes lotes.
- ✓ Se puede utilizar para recubrir componentes grandes o pequeños.

- ✓ Permite el recubrimiento de las superficies externa e interna, así como de agujeros o huecos.
- ✓ Se puede adaptar para satisfacer las necesidades específicas.
- ✓ Es un proceso económico.

De igual manera el procedimiento tiene algunos inconvenientes como son **[52]**:

- ✗ Fácil incorporación de los contaminantes.
- ✗ Pérdida de gran cantidad de polvo del metal de partida y coste de eliminar el polvo.
- ✗ Tiempos de ciclo relativamente largos.

## **4.4 MOLIBDENIZADO-ALUMINIZADO**

### 4.4.1 Molibdenizado

#### MOLIBDENO

El molibdeno es un elemento químico de símbolo químico Mo y número atómico 42. Se utiliza sobre todo en aleaciones de acero para endurecerlo o hacerlo más resistente a la corrosión. Además destacan otras superaleaciones base níquel como las Hastelloy ®, refractarias y de extraordinaria resistencia a la corrosión. En general se utiliza para aleaciones de alta resistencia y que soportan temperaturas y corrosiones sumamente altas.

#### ABUNDANCIA Y OBTENCIÓN

La principal fuente de molibdeno es el mineral molibdenita ( $MS_2$ ). También se puede encontrar en otros minerales, como la wulfenita y la powellita. El molibdeno se obtiene de la minería de sus minerales y como subproducto de la minería del cobre y wolframio; el molibdeno está presente en las menas en un rango de entre un 0,01 y un 0,5%. El metal en polvo se obtiene por reducción en caliente de trióxido de molibdeno con hidrógeno. Aproximadamente la mitad de la producción mundial de molibdeno se localiza en Estados Unidos **[57]**.

#### MOLIBDENIZADO

Se llama molibdenizado a la aplicación de una capa de molibdeno a la superficie de piezas de acero, titanio, niobio, y otros metales para aumentar su dureza, resistencia superficial, y la resistencia de corrosión en ácido nítrico así como para aumentar la resistencia al calor a altas temperaturas. El molibdenizado no ha sido una técnica muy estudiada tradicionalmente, pero en la actualidad tiene gran proyección y en algunos países como Chile, segundo productor mundial de molibdeno, se están realizando numerosos estudios obteniéndose resultados muy positivos en tratamientos cobertores anticorrosivos así como en la consecución de materiales resistentes a altas temperaturas [58].

Puede llevarse a cabo por diferentes técnicas:

- Los polvos de molibdeno o de ferromolibdeno se aplican con flujo de hidrógeno a 900°C -1000°C.
- En medios gaseosos, el molibdenizado puede ser realizado en flujo de hidrógeno y ácido hidroclórico en presencia de molibdeno o ferromolibdeno: se forma una mezcla gaseosa a 300°-400°C, y el molibdeno se deposita sobre la pieza a recubrir a 800°-1000°C.
- Si se pasa una corriente de hidrógeno a través del pentacloruro de molibdeno a 300°C, la mezcla obtenida se descompone a 800°C-1000°C, produciéndose la deposición de molibdeno en la pieza deseada.
- En el molibdenizado en una mezcla de vapores de hexacarbonilo de molibdeno,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ , con hidrógeno o argón, el  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  se descompone por encima de 250°C. Por lo tanto, en la práctica, el proceso se lleva cabo en el rango de temperaturas desde los 250°C (a la cual se forma el carburo de molibdeno de alta dureza sobre la superficie a recubrir) hasta los 850°C.
- En medios líquidos, los métodos de molibdenizado incluyen la electrólisis en baño con óxido de molibdeno de sodio fundido,  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$ , y reducción de molibdeno desde la fusión a 1150°C pasando hidrógeno o el amoníaco previamente disociado por el baño.

#### MOLIBDENIZADO SOBRE TITANIO

El molibdeno es un elemento de aleación importante dentro de las aleaciones de titanio. Con la adición de molibdeno se mejora tanto la actuación mecánica de estas aleaciones como su resistencia a la corrosión y al desgaste [59].

Sin embargo, existe una bibliografía muy limitada sobre molibdenizado de titanio y de aleaciones de titanio usando el proceso de pack cementation, que es una de las formas más baratas y convenientes de modificar la superficie y la elegida para realizar este proyecto.

Se han realizado varios estudios **[2-5]** para estudiar la microdureza, la resistencia a la oxidación y a la corrosión de muestras de titanio.

Dichos experimentos estudiaron la difusión de molibdeno sobre probetas de titanio y Ti6Al4V, imponiendo como variables la temperatura (desde 700 a 1050°C) y el tiempo de molibdenizado (de 1 a 10 horas). Las principales conclusiones que se obtuvieron una vez ensayadas las probetas fueron **[2-5]**:

1- La creación de 3 capas tras el molibdenizado: una capa exterior con restos del pack, una interior del sustrato de titanio y una capa intermedia en la que había difundido el molibdeno. La capa de difusión está formada mayoritariamente por molibdeno y titanio en fase  $\beta$ .

2- El valor de microdureza de la capa de difusión de molibdeno es mucho más alto que el del sustrato. La microdureza disminuye de la capa de deposición al sustrato.

3- La capa de difusión del molibdeno se formó sobre el sustrato de titanio cuando la temperatura está por encima de 900°C. Para obtener los mejores resultados de dureza así como una óptima difusión de la capa molibdenizada, la temperatura óptima del molibdenizado debe estar por encima de los 883°C y no debe sobrepasar los 1000°C ya que una temperatura superior es desfavorable para la difusión de molibdeno.

4- El espesor de la capa de difusión aumenta con el tiempo.

5- La capacidad del molibdenizado para mejorar la resistencia a la oxidación del titanio es muy limitada.

A pesar de estos resultados, es importante señalar la complejidad que existe a la hora de interpretar el proceso de difusión del molibdeno, ya que las variables antes mencionadas están interrelacionadas entre sí y no es fácil obtener unos valores ideales de proceso.

Como se ha dicho, la capacidad del molibdenizado para mejorar la resistencia a la oxidación del titanio es limitada **[2]**, de ahí la codeposición de



aluminio, material que se ha demostrado que aumenta la resistencia a la oxidación del titanio [6-8].

Aparte de la escasez de estudios referentes al molibdenizado de titanio, existe el problema de que el molibdeno y el titanio no forman enlaces intermetálicos con facilidad, por lo que la difusión de ambos elementos es compleja, de forma que la adición de un elemento que difunde en el titanio podría mejorar la difusión del molibdeno.

#### 4.4.2 Aluminizado

El aluminizing, aluminizado o *calorizing* es un tipo de recubrimiento difusivo, conocido desde hace tiempo, en el que el principal material de recubrimiento es el aluminio. Se suele utilizar para conferir resistencia a la oxidación a los materiales a recubrir.

El aluminising se lleva a cabo usando procesos basados en CVD con visibilidad indirecta como la cementación en paquete y el CVD activado térmicamente [52]. Las temperaturas en las que se realiza van desde los 700°C a los 1100 °C en ciclos de varias horas de duración.

En el proceso de aluminizado, una fuente de aluminio reacciona con un activador químico mediante calor para formar compuestos gaseosos (por ejemplo Al puro con NaF para formar AlF) Este gas es el medio de transmisión que lleva al aluminio a depositarse en la superficie del elemento a recubrir. El gas se descompone en la superficie del sustrato depositando el aluminio y liberando el activador halogenado. Dicho activador vuelve al paquete y reacciona de nuevo con el aluminio. Por lo que el proceso continúa hasta que todo el aluminio presente reacciona o hasta que se detiene el proceso por enfriamiento.

#### ALUMINIZADO SOBRE TITANIO

Existe una amplia documentación en cuanto experimentos de aluminizado sobre titanio. Sobre todo en cuanto a procesos pack cementation se refiere. A continuación se comentarán los resultados extraídos de algunos de los estudios existentes.

- En [6] se realiza un estudio de recubrimiento de Al sobre aleaciones de TiAl por medio de pack cementation. Se muestra cómo el aluminio mejora la resistencia a la oxidación del titanio y además puede observarse como la adición de pequeñas cantidades de Nb o Cr mejora significativamente la cinética del aluminizado sobre TiAl.
- Por otro lado, en [7] se mejora el tiempo de vida y ductilidad de muestra de titanio puro comercial a través de capas de  $Ti_3Al$  obtenidas por aluminizado en presencia de Ni, Si y Cr. El Si mejora el tiempo de vida de las capas de aluminio formadas, mientras que el Ni y Cr aumentan la resistencia al agrietamiento del  $Ti_3Al$ . En [8] se realizaron simulaciones termodinámicas para la difusión de Al y Si para formar recubrimiento sobre aleaciones  $\gamma$ -TiAl. Los resultados de los cálculos mostraban que era posible la deposición de Al y Si sobre aleaciones  $\gamma$ -TiAl por pack cementation usando activadores como  $NH_4Cl$  y  $AlCl_3$ .
- Un estudio realizado [7], revela que recubrimientos mediante aluminizado (utilizando en particular  $Al_3Ti$ ) por inmersión en caliente del titanio/aleación de titanio, conducen a una mejor resistencia a oxidación y corrosión, debido a la formación de una capa protectora de óxido de aluminio ( $Al_2O_3$ ) sobre el  $Al_3Ti$ ; dicha capa de óxido de aluminio se forma a unos 800°C en presencia de aire. Por el contrario, otros aluminuros de titanio como el  $AlTi$  o el  $AlTi_3$  no presentan tan buena resistencia a oxidación debido a que en la capa de óxidos, además de formarse  $Al_2O_3$ , se forma también  $TiO_2$  (a unos 700°C - 750°C); sin embargo, estos últimos aluminuros sí que tienen muy buenas propiedades estructurales a alta temperatura, debido a su alto módulo elástico, su baja densidad y su resistencia a fluencia aceptable.
- Otro estudio realizado [9], arroja resultados procedentes de la influencia que tiene en la resistencia a oxidación la formación de grietas transversales en recubrimientos por aluminizado en la aleación IMI-834 (casi- $\alpha$ ); en dicho estudio, se trabajó con dos tipos de recubrimientos de aluminio diferentes (partiendo de  $Al_3Ti$  y partiendo de  $PtAl$ ) a varias temperaturas (650°C, 750°C y 850°C), y se observó, en todos los casos, que en las capas formadas de óxido de aluminio también se formaban grietas, provenientes posiblemente de tensiones inducidas durante la formación del recubrimiento o durante el ciclo térmico; el estudio revela que la cantidad de grietas generadas es proporcional al número de ciclos del tratamiento para cualquier temperatura, siendo además dicha cantidad mayor a 850°C. Finalmente, se concluyó que las capas de óxido de aluminio formadas eran buenas protectoras frente a la oxidación, pero que la aparición de esas grietas desembocaban en efectos muy negativos, ya que las partes del sustrato que estaban justo debajo de dichas grietas quedaban más expuestas al ambiente

oxidante y, por tanto, sufrían en mucha mayor medida los efectos perjudiciales de la oxidación.

## 4.5 TRATAMIENTOS SUPERFICIALES DEL TITANIO

El titanio y sus aleaciones se utilizan ampliamente en las industrias aeronáutica, marina y química debido a sus buenas propiedades específicas, tales como baja densidad, alta resistencia y excelente resistencia a la corrosión. Sin embargo, la baja dureza, la pobre resistencia al desgaste y la insuficiente resistencia a la oxidación a alta temperatura limitan su aplicación más amplia [1]. Se han hecho intentos para resolver estos problemas, ya sea mediante la incorporación de diversos elementos en la aleación, o por la protección a través de tratamientos superficiales adecuados [1, 60, 61].

A continuación se hará un repaso a los tratamientos superficiales realizados en titanio, centrándonos en aquéllos destinados a paliar la oxidación y el desgaste ya que son los objetivos de este proyecto.

### 4.5.1 Recubrimientos frente a oxidación

A pesar de la gran cantidad de técnicas de recubrimiento utilizadas y diferentes aleaciones de titanio que se han estudiado, todavía no se ha encontrado una solución óptima para proteger contra la oxidación a alta temperatura. Los pasos clave para conseguir una adecuada protección pasan por: adhesión de los recubrimientos, estabilización y largo reposo de las capas formadas [12].

Antes de empezar con la relación de estudios realizados, es importante indicar que el intento de mejora de la resistencia frente a oxidación suele implicar el deterioro del resto de propiedades, y viceversa, por lo que se suele buscar un término medio adecuado al ambiente de exposición.

A continuación se indican los estudios más relevantes realizados sobre mejora de la oxidación.

- En un estudio, Shida y Pérez puso de manifiesto que la adición de Nb, W, o Mo en intermetálicos TiAl aumenta su resistencia a la oxidación a alta temperatura [2].

- Son ampliamente utilizados los recubrimientos difusivos de aluminidos **[2]**, ya que pueden mejorar la resistencia a la oxidación de sustratos de titanio, algunos ejemplos de esto se han comentado en el apartado anterior (4.4.2).
- La deposición de una capa de  $\text{TiAl}_3$  **[2]**,  $\text{TiAlCr}$  **[2]**, o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  estable **[2]** mediante CVD a la aleación es también un medio eficaz para mejorar la resistencia a la oxidación a alta temperatura.
- Los recubrimientos con nitrógeno como  $\text{TiN}$  además de tener buena resistencia a oxidación ofrecen resistencia al desgaste a alta temperatura **[62]**. La nitruración por plasma es la técnica más extendida aunque la nitruración por láser da mejores resultados.
- En **[63]** puede verse un estudio de recubrimiento con B y Si sobre titanio puro,  $\text{Ti20Al22Nb}$  y  $\text{Ti22Al27Nb}$ . Se comprobó que los recubrimientos mejoraban la resistencia frente a oxidación. Sin embargo, la vida a fatiga del  $\text{Ti20Al22Nb}$  recubierto era hasta diez veces menor que el material sin recubrir.
- Otro estudio **[64]** menciona también la posibilidad de mejorar la resistencia a oxidación a alta temperatura a través de formación de capas de óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ).
- Otras investigaciones están encaminados al estudio del efecto halógeno, este efecto consiste en una mejora significativa de la resistencia a la oxidación mediante pequeñas cantidades aleantes superficiales de elementos halógenos, como el flúor, el cloro, el bromo y el yodo; un elemento halógeno es implantado en la interfase metal-óxido, promoviendo la formación selectiva de halogenuros gaseosos de aluminio ( $\text{AlX(g)}$ , siendo X un halógeno) a una temperatura por encima de los  $700^\circ\text{C}$ , los cuales se van oxidando para dar  $\text{Al}_2\text{O}_3$  mientras se produce su proceso difusivo hacia el exterior, de manera que empieza a crecer una capa protectora superficial de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  **[65]** que es mucho más resistente a la oxidación que la capa de  $\text{TiO}_2$ . Resultados similares de dicho efecto halógeno han sido descritos por otros investigadores **[65]**.
- La implantación de rubidio, cesio, bario o calcio disminuye también la oxidación del titanio debido a una mayor dificultad del proceso de difusión de oxígeno como consecuencia de la formación de óxidos mixtos **[66]**.
- En algunos estudios, se han aplicado recubrimientos con base  $\text{MCrAlY}$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Ni}$  or  $\text{Fe}$ ) a las aleaciones de titanio para mejorar su resistencia a la oxidación **[2]** usando la técnica de plasma spraying.
- Nuevos recubrimientos de  $\text{Ti-Al-Ag}$ , demuestran poseer también buen comportamiento frente a oxidación.

#### 4.5.2 Recubrimientos frente a desgaste

Para resolver este problema se han realizado diferentes tratamientos de endurecimiento superficial con la finalidad de reducir el coeficiente de fricción del material y por consiguiente mejorar la resistencia al desgaste del mismo. Entre los principales de métodos de endurecimiento cabe destacar la implantación iónica, la deposición en fase de vapor, los recubrimientos por proyección térmica, los tratamientos por láser y por difusión.

- En cuanto a la implantación iónica, se han realizado estudios con implantación de nitrógeno o carbono sobre Ti6Al4V obteniéndose mejoras significativas del comportamiento ante desgaste mediante una capa de óxido protectora.

- Meng et al. encontró que el recubrimiento NiCoCrAlY por láser puede mejorar la resistencia al desgaste del Ti6Al4V **[1]**. Sin embargo, la bibliografía sobre la aplicación de MCrAlY para mejorar la resistencia al desgaste y la microdureza de las aleaciones de titanio es muy limitada. Recientemente, el arc ion plating (AIP) muestra muchas ventajas en la preparación de recubrimientos MCrAlY debido al bombardeo con iones del sustrato durante la deposición, lo que puede mejorar tanto la adherencia como la estructura de la capa **[67]**.

- El proceso de anodización es una técnica que se utiliza para aumentar el grosor de la capa de óxido y constituye una solución eficaz y poco costosa para piezas que no estén sometidas a un desgaste continuo. Si durante la anodización se depositan polímeros de bajo coeficiente de rozamiento se aumenta la dureza superficial de la pieza **[68]**.

- De igual modo, los recubrimientos súperduros de TiN y (Ti, Al) N **[2]** depositados por dispersión de plasma magnetrónico presentan buena resistencia al desgaste a alta temperatura.

- Por otra parte también se han realizado tratamientos en baños de sales en los cuales el titanio se sumerge en un baño de sales de cianuros a temperaturas de 800°C durante 2 horas. En este proceso el nitrógeno y el carbono se difunden en la superficie del titanio, obteniéndose durezas superficiales de entre 750 y 800HV

- Con respecto a los procesos CVD, la deposición de una capa bien adherida de diamante sobre aleaciones de titanio, puede solucionar problemas derivados de la baja resistencia al desgaste, fatiga por contacto y erosión de estas aleaciones. El estudio realizado en **[69]** muestra la utilización de CVD para formar recubrimientos con diamante sobre aleaciones de TiAl. En este estudio se hace uso de un plasma de microondas para realizar el CVD, también utilizado en **[70]**. En **[71]** se presenta una variación del método CVD usando metalorgánicos. Se consigue una

simplificación del proceso y reduce la contaminación de las capas formadas. Un caso de CVD de diamante sobre Ti6Al4V puede verse también en [72], realizando estudios en presencia de NaCl y agua ácida.

- También se utilizan recubrimientos por PVD para mejorar las propiedades del titanio y sus aleaciones en aplicaciones sometidas a alto estrés de contacto y severo desgaste de deslizamiento. A veces, el PVD se usa conjuntamente con el nitrificado por plasma, denominando al conjunto proceso Dúplex. En [73] se presenta un estudio realizado sobre recubrimiento de CrN por PVD sobre Ti6Al4V. Se comprobó que mejoraban considerablemente la dureza, resistencia al desgaste y vida a fatiga del sustrato inicial. Un tipo de proceso Dúplex sobre Ti6Al4V puede verse en [74]. Por medio de plasma se consiguió crear una capa de recubrimiento de WC-Co y por PVD una multicapa de Ti y TiN. Se comprobó que la adhesión del recubrimiento procedente del PVD mejoraba un 45% respecto al método habitual. Un estudio similar fue llevado a cabo en [75], mostrando que la presencia de una intercara de WC-Co mejora la capacidad de carga y resistencia al desgaste de las muestras.

- Una comparativa entre CVD y PVD de diamante sobre Ti6Al4V puede encontrarse en [76]. Mientras que el CVD mostraba una excelente resistencia a la erosión, el PVD apenas mejoraba esta propiedad.

- La cementación en paquete es otro proceso que se ha estudiado como posible solución al desgaste de las piezas de titanio. Un ejemplo de ello es el boronizado, que permite mejorar la dureza y resistencia al desgaste de las aleaciones de Ti [46]. Aunque no existe mucha bibliografía al respecto, un ejemplo puede verse en [77], boronizando en pack sobre  $Ti_3SiC_2$  y obteniendo un recubrimiento formado por  $TiB_2$  y SiC. Se comprobó que aumentaba la dureza y la resistencia al desgaste del sistema.

## **Capítulo 5**

# **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

## **5.1 THERMOCALC**

Antes de comenzar con ningún tipo de experimentación se hizo un estudio teórico de equilibrio termodinámico con el software Thermocalc®.

Dicho programa realiza simulaciones a partir de cálculos termodinámicos realizados con anterioridad considerando sistemas en equilibrio sin tener en cuenta la cinética química de las reacciones ni los estados de no equilibrio.

Al estar fundamentado en bases de datos existentes es de gran utilidad a la hora de estudiar reacciones entre elementos que han sido estudiados en multitud de ocasiones, pero esto representa un inconveniente si se desea estudiar el equilibrio entre elementos que no hayan sido examinados conjuntamente con anterioridad, ya que no posee una base de datos adecuada y por tanto no puede predecir de manera totalmente fiable los resultados que se obtendrían en el laboratorio.

En el siguiente capítulo se especificarán los cálculos realizados con Thermocalc, los objetivos de los mismos así como sus resultados.

## **5.2 MATERIAL DE SUSTRATO UTILIZADO. FABRICACIÓN DE LAS PROBETAS**

Como ya se ha comentado en secciones anteriores, en este proyecto se ha estudiado la deposición sobre 3 tipos de muestras diferentes; por una parte sobre probetas tanto de titanio puro como de la aleación Ti6Al4V pulvimetalúrgico y por otra parte sobre muestras de Ti6Al4V laminado.

### **5.2.1 Muestras pulvimetalúrgicas**

La fabricación de las muestras pulvimetalúrgicas se llevó a cabo con el procedimiento detallado en el apartado 3.2 de este proyecto.

La compactación se realizó en una prensa uniaxial aplicando una presión de 600 MPa usándose como lubricante entre matriz y probeta el estearato de zinc.





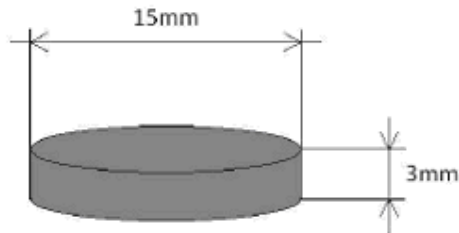
**Figura 5.1: Prensa manual utilizada para la compactación del material.**

El ciclo térmico de sinterizado se efectuó en un horno de vacío como el de la figura 5.2 con una rampa de calentamiento de 5°C/min hasta 1200°C, manteniendo esta temperatura durante 120 minutos y enfriamiento posteriormente del horno a 5°C/min hasta alcanzar la temperatura ambiente. Durante dicho ciclo, la presión de mantuvo aproximadamente a  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar para tener condiciones cercanas a las de vacío.



**Figura 5.2: Horno de alto vacío**

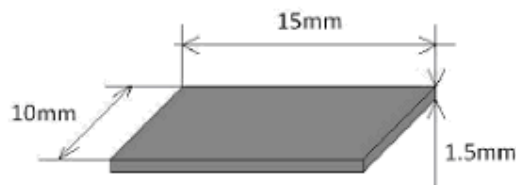
En la figura 5.3 puede verse la geometría final promedio de las piezas fabricadas.



**Figura 5.3: Geometría de las muestras pulvimetalúrgicas.**

### 5.2.2 Muestras laminadas

Las probetas laminadas de Ti6Al4V se encontraban ya fabricadas, teniendo que realizar únicamente su corte para obtener las medidas deseadas.



**Figura 5.4: Geometría de las muestras laminadas.**

## **5.3 TRATAMIENTOS DE RECUBRIMIENTO REALIZADOS**

Se realizaron 4 ensayos con diferente composición de mezcla de recubrimiento o pack. La temperatura para la difusión del pack fue de 1000°C en base a los estudios realizados anteriormente de molibdenizado y que han sido explicados en el apartado 4.4.1, así como a los resultados obtenidos de Thermocalc y que se verán en el capítulo 6.

La composición de las mezclas utilizadas para cada experimento puede verse en la tabla 5.1, actuando el  $\text{NH}_4\text{Cl}$  como activador y el  $\text{Al}_2\text{O}_3$  como material inerte. Se prepararon 125g de cada compuesto.

	%wt			
	Mo	Al	NH <sub>4</sub> Cl	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ensayo 1	40	0	3	57
Ensayo 2	20	20	3	57
Ensayo 3	30	10	3	57
Ensayo 4	35	5	3	57

**Tabla 5.1: Porcentaje en peso de los componentes del pack de recubrimiento de cada experimento.**

Una vez preparadas las mezclas, se introdujo cada una de ellas durante una hora en una túbula para homogeneizar los distintos materiales gracias al movimiento giratorio en varios ejes del mecanismo.

El revestimiento de las probetas de titanio y Ti6Al4V con las cuatro mezclas citadas se realizó en un horno de mufla. Se eligió este tipo de hornos por su aptitud para realizar ensayos térmicos a muy altas temperaturas. Hay que indicar que para conseguir la atmósfera controlada dentro de la mufla fue necesaria la instalación de una caja en el interior del horno provista de dos conductos de salida y entrada de gases.

En cada uno de los experimento se recubrieron 6 probetas, 2 de titanio puro PM, 2 de Ti6Al4V PM y 2 de Ti6Al4V laminado.

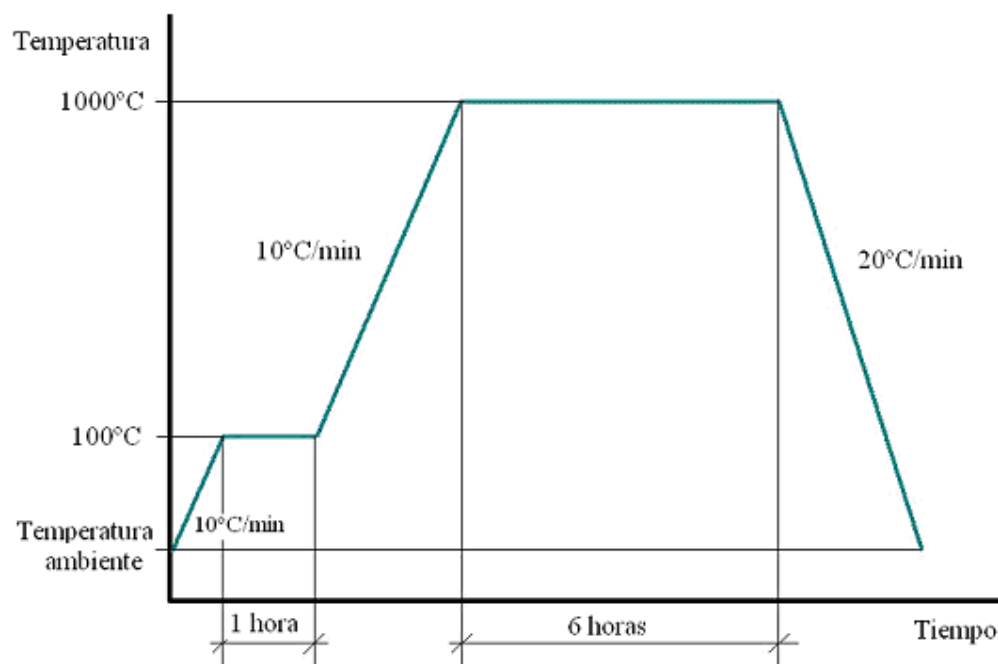


**Figura 5.5: Horno de mufla utilizado para los recubrimientos.**

Se introdujeron las probetas en una vasija de alúmina, cubriéndose gradualmente con la mezcla a revestir correspondiente en cada caso. Una vez recubiertas, en la parte superior se dispusieron probetas de titanio puro sin sinterizar a modo de "mártires", con el fin de captar la mayor cantidad posible de oxígeno presente en la mezcla y evitar así la posible oxidación de las muestras objeto de estudio.

El gas inerte utilizado en el proceso fue argón. Durante quince minutos se estableció un caudal de entrada de 3l/min para purgar los gases existentes. Pasado este tiempo, se fijó el caudal a 2l/min.

A continuación, se programó en ciclo térmico cuyos valores característicos pueden verse en la figura 5.6



**Figura 5.6: Ciclo utilizado en los recubrimientos.**

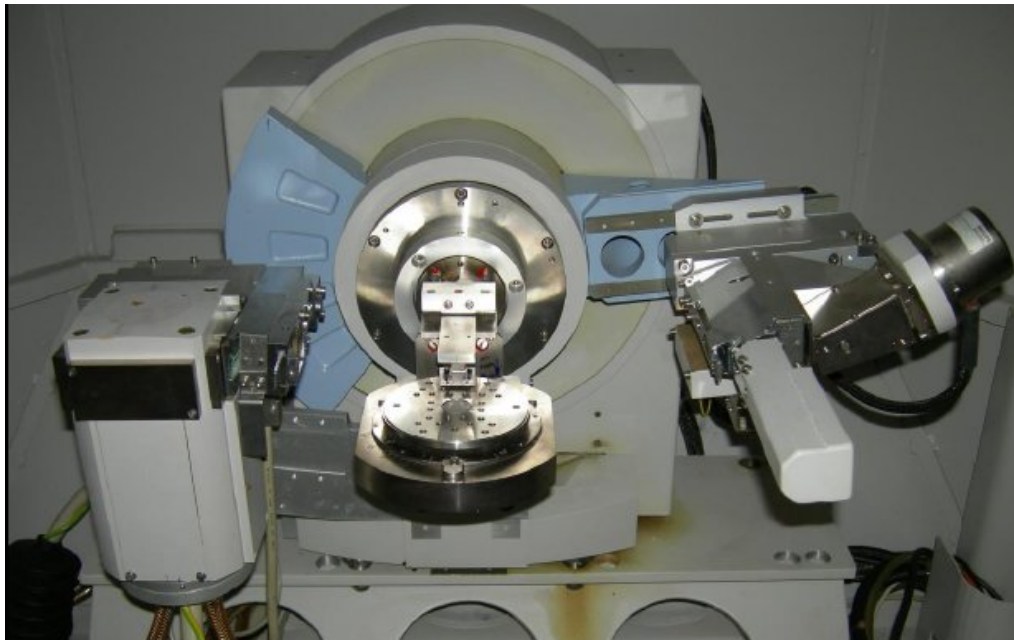
La meseta inicial de 1h a 100°C se programó para purgar la mufla y evaporar así la posible agua presente.

## 5.4 CARACTERIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

### 5.4.1 Caracterización mediante difracción de Rayos X (DRX)

El primer estudio de la superficie de las probetas tras el molibdenizado se hizo a través de Difracción de Rayos X (DRX) , utilizándose para ello un equipo PHILIPS X-PERT, con ánodo de cobre como fuente emisora, utilizando una tensión de 40 kV y una corriente de 40 mA. El intervalo de barrido del ángulo de difracción ( $2\theta$ ) fue entre 20 y 100°, utilizando pasos de 0.005°.

La máquina utilizada se muestra en la Figura 5.7



**Figura 5.7: Equipo usado para la obtención de difractogramas.**

### 5.4.2 Caracterización mediante microscopio electrónico de barrido (MEB o SEM)

Una vez analizadas las muestras por difracción de rayos X, para obtener una evaluación cristalográfica de las superficies de estudio, se pasó a su estudio mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) o SEM (*Scanning Electron Microscopy*). El equipo de SEM usado fue un PHILIPS XL-30 con EDAX integrado. Se realizaron microanálisis utilizando energía dispersiva de rayos-X (EDS) a un voltaje variable (adecuado a los elementos de observación) en torno a los 15 kV.



**Figura 5.8: Microscopio electrónico de barrido.**

Además de realizar la caracterización superficial de las muestras, con el objeto de ver si el recubrimiento había difundido en capas internas del sustrato, se procedió a un examen de la sección transversal de las probetas. Para dicho estudio fue necesaria una preparación metalográfica con el fin de obtener una superficie apta para el análisis.

#### 5.4.3 Preparación metalográfica

Para proteger las muestras y evitar el desprendimiento de la capa depositada, así como de obtener una superficie especular en la sección transversal de las muestras se realizaron las siguientes operaciones:

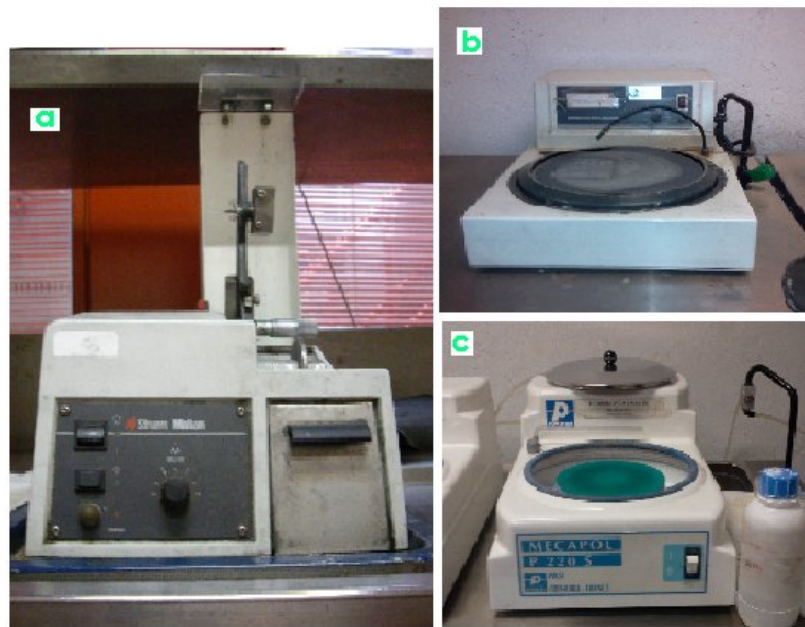
**RECUBRIMIENTO DE ORO:** El primer paso de este acondicionamiento fue un recubrimiento con un baño de oro mediante la técnica de bombardeo iónico. Este proceso se realiza para mejorar la conductividad eléctrica y facilitar la posterior deposición de cobre.

**RECUBRIMIENTO DE COBRE:** El paso siguiente fue el revestimiento de los sustratos con cobre mediante proceso electrolítico. El recubrimiento se realizó con una disolución con 22g de  $\text{CuSO}_4$ , 3.3 ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y unos 75ml de  $\text{H}_2\text{O}$ . Para inducir la electrolisis se usó una placa de cobre como ánodo y los sustratos a recubrir como cátodo, a continuación se hizo pasar una corriente continua de 100mA y 10V durante media hora en cada pieza.

**CORTE:** Se cortaron las piezas con una cortadora a una velocidad lenta para prevenir el desprendimiento de las capas depositadas.

**EMBUTIDO:** Una vez que las piezas estaban cortadas se procedió al embutido de las mismas en resina conductora para facilitar su posterior manipulación.

**DESBASTE Y PULIDO:** Para desbastar la superficie transversal de las probetas se usó papel abrasivo de diferente grado siguiendo la secuencia: 320, 600 y 1000. Por último se realizó el pulido de las piezas con una mezcla de agua y alúmina, primero de  $1\text{ }\mu\text{m}$  y finalmente de  $0,3\text{ }\mu\text{m}$  de tamaño de partículas.



**Figura 5.9: a) Cortadora. b) Desbastadora. c) Pulidora.**

Una vez realizadas estas operaciones se procedió a una nueva caracterización en el microscopio electrónico de barrido definida en el apartado 5.4.2.

# **Capítulo 6:**

# **RESULTADOS**



## **6.1 INTRODUCCIÓN**

Para analizar los resultados obtenidos en el presente proyecto se han realizado 3 tipos de estudios, como se ha adelantado en el capítulo anterior.

El primer examen, previo a los ensayos, se llevó a cabo con Thermocalc, de donde se obtiene un estudio termodinámico del proceso de difusión del pack en el sustrato. Posteriormente se analizaron las muestras ya ensayadas en el difractómetro de rayos X, y por último se realizó la observación tanto de las secciones superficiales como de las transversales de las muestras en el SEM.

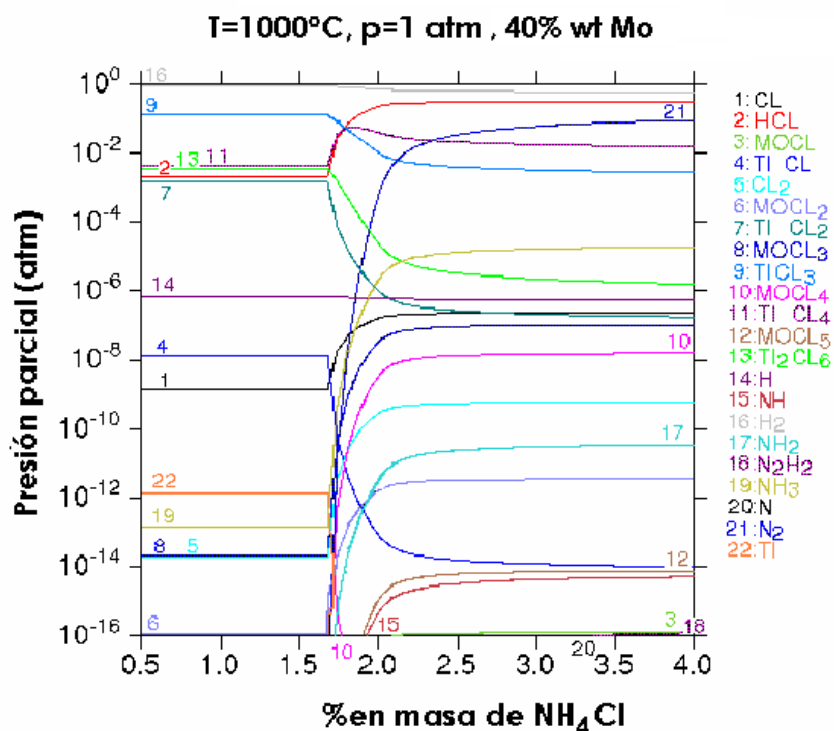
## **6.2 ESTUDIO TERMODINÁMICO DEL PROCESO DE DIFUSIÓN MEDIANTE THERMOCALC**

En el apartado 4.3 de este proyecto se introdujo el concepto de pack cementation así como el proceso de formación de recubrimientos que implica. A grandes rasgos se podría decir que la deposición de un elemento sobre un sustrato idealmente forma una capa intermedia por la difusión de átomos de ambos componentes.

No obstante, el proceso en la realidad es bastante más complejo ya que implica la actividad de más de dos elementos, en este caso, además del material de sustrato entran en juego los elementos donantes (molibdeno y aluminio), el activador ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) y el material de relleno ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Otra diferencia significativa es que el recubrimiento final posiblemente no conste de una sola capa definida en la interfase, como puede aparecer en un modelo teórico, si no que puede formarse una multicapa de diferentes composiciones y propiedades.

Con el fin de predecir los resultados a obtener se realizó un estudio mediante simulaciones termodinámicas variando los parámetros de interés (cantidades de componentes y temperaturas principalmente), para así poder elegir las condiciones de ensayo más óptimas. A pesar de que los resultados obtenidos mediante Thermocalc no arrojan mucha luz sobre el proceso, sí pueden proporcionar una primera idea acerca de las especies gaseosas que se generan durante el proceso de deposición y además las capas/fases que se formarían en el recubrimiento. De igual modo, anticiparon la complejidad de la deposición de molibdeno sobre titanio.

A continuación se muestran las imágenes más representativas de las simulaciones realizadas y unos breves comentarios sobre las mismas. Con respecto a las representaciones que se verán, hay que indicar que en ninguna se tuvo en cuenta el efecto del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  en la formación de especies gaseosas, por considerarse éste un material inerte y tener sólo una función de relleno en el pack.



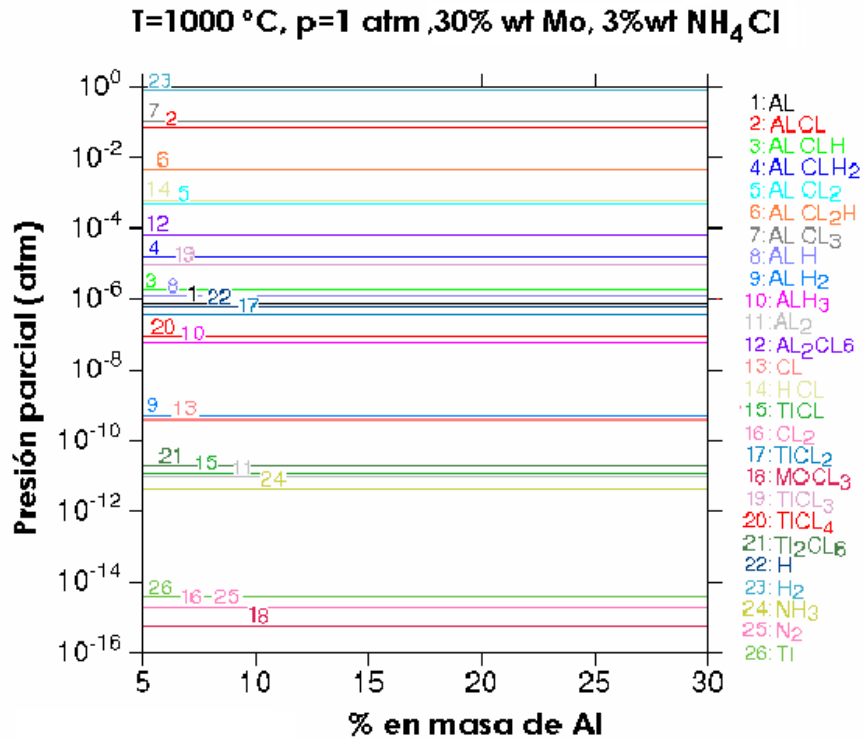
**Figura 6.1: Presión parcial de gases termodinámicamente estables con respecto a la cantidad de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  en un pack que contiene 40% wt de Mo a 1000°C sobre Ti puro.**

Con objeto de revelar las especies gaseosas generadas durante el proceso de deposición del Mo sobre un sustrato de Ti, se realizó el cálculo termodinámico considerando el efecto de la variación de la cantidad de activador  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Para la simulación presentada en figura 6.1 se fijó la cantidad de sustrato (titanio puro) así como la cantidad de molibdeno (40% wt), variando únicamente la proporción del  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . En esta primera simulación no se tuvo en cuenta la presencia de aluminio en el pack, ya que, antes de comenzar con las simulaciones conjuntas, se deseaba estudiar el proceso de difusión del molibdeno individualmente.

En dicha figura 6.1 se muestra como a partir del 2% wt de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  empieza a haber más cantidad de gases precursores con contenido en molibdeno, siendo el 3% wt donde las especies se muestran como totalmente estables. Además un 3%

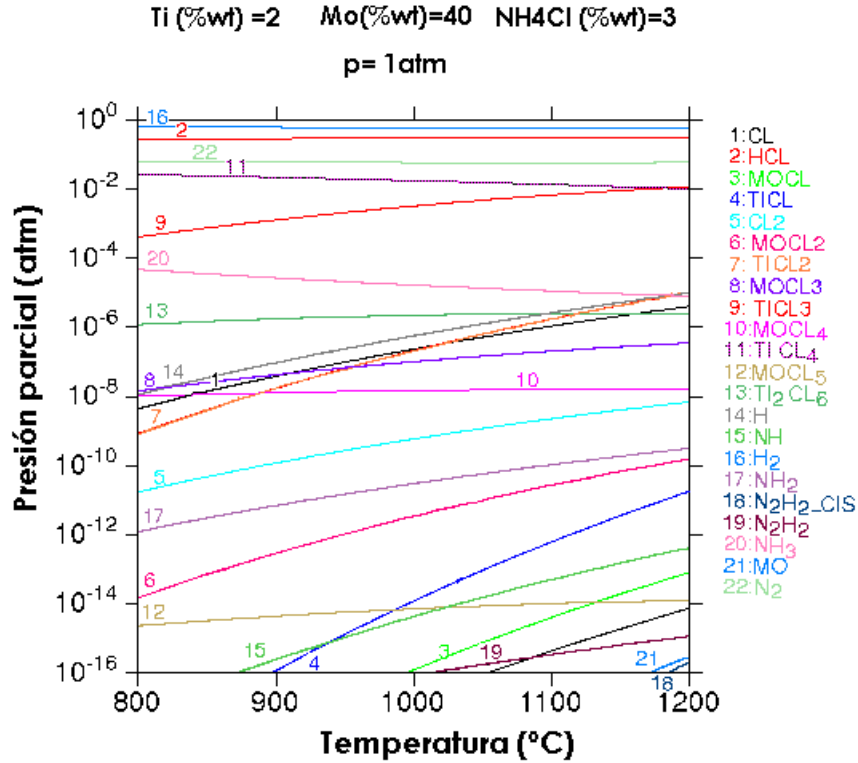
wt de activador es una cantidad habitual en este tipo de procesos, por lo que se decidió usar este valor a la hora de llevar a cabo los ensayos.

Una vez realizado el estudio de la difusión del molibdeno por separado, se procedió a simular la influencia de la codeposición Mo-Al. Para ello se usó como variable la cantidad de Al presente en el pack, fijando la cantidad de Mo en un 30% wt.



**Figura 6.2: Presión parcial de gases termodinámicamente estables con respecto a la cantidad de Al en un pack que contiene 30% wt de Mo a 1000°C sobre Ti puro.**

Como puede verse en la figura 6.2 , a igualdad del resto de parámetros, la cantidad de aluminio no afecta a la presión parcial de los gases precursores generados, por lo tanto se podría suponer que con una pequeña cuantía de Al se producirían suficientes especies gaseosas que contengan dicho elemento para que pase a formar parte del recubrimiento. Como el molibdeno no es un componente que se deposite bien por no formar intermetálicos con el titanio, y el aluminio se ha demostrado que se deposita fácilmente, se decidió minimizar la cantidad del mismo en los experimentos, aumentando la de molibdeno para tratar de conseguir un recubrimiento rico en ambos elementos.



**Figura 6.3: Presión parcial de gases termodinámicamente estables frente a temperatura de ensayo.**

Como ya se suponía, y la figura 6.3 confirma, la cantidad de especies gaseosas aumenta con la temperatura. Aún así, por limitaciones de deposición en el sustrato de titanio se decidió realizar la experimentación a una temperatura de 1000 °C (una mayor temperatura afecta negativamente a las propiedades del mismo, como se recoge en la bibliografía expuesta en el apartado 4.4.1).

Aparte de estas representaciones, se realizaron otras que no resultaron tan clarificantes pero de las que se extrajo alguna información de interés como por ejemplo:

- el aumento de la temperatura, aunque es importante para la difusión y formación de gases precursores, no afecta a la formación de fases sólidas estables.
- se confirmó que, a temperatura ambiente, no se constituyen intermetálicos entre el titanio y el molibdeno ni entre el aluminio y el molibdeno, a altas temperaturas el Ti y el Mo están en solución sólida total,
- las fases sólidas estables que se crean si sólo se tiene en cuenta el molibdeno son el nitruro de titanio y el molibdeno.

- si se tiene en cuenta el aluminio, aparecen fases sólidas estables de nitruro de aluminio, el intermetálico TiAl y el Mo.

Una vez realizadas las simulaciones de equilibrio termodinámico y revisada la bibliografía, se justifican los parámetros elegidos del proceso de la siguiente forma:

#### 6.2.1 Elección de temperaturas y tiempo de exposición del pack

Como se ha visto en el apartado referente al molibdenizado y aluminizado (sección 4.4) la temperatura del proceso es determinante para obtener unos resultados óptimos. Por los datos obtenidos de los estudios comentados en dicho apartado y de las simulaciones realizadas con Thermocalc, se eligió una temperatura de 1000 °C, ya que a menos temperatura las durezas alcanzadas eran menores, y en las imágenes de thermocalc se ha podido ver como el aumento de temperatura propicia la formación de especies gaseosas, no obstante, por encima de los 1000 °C se dificulta la difusión de molibdeno y afecta a las propiedades del sustrato [ref. en capítulo 4.4.1], por lo que se decidió no superar esta temperatura.

De igual forma, es importante elegir un tiempo adecuado a la temperatura, y si bien se ha visto que el aumento del tiempo es beneficioso a la hora de aumentar el grosor de la capa de deposición, a partir de cierto punto no lo es para la eficiencia de la cementación en paquete, por lo que se decidió utilizar un tiempo de 6h en base a los estudios previos realizados **[2-5]**.

#### 6.2.2 Elección de las cantidades de Mo-Al

El objetivo de este proyecto era la codeposición tanto de molibdeno como de aluminio, pero también representaba una meta estudiar el mecanismo de difusión del molibdeno en titanio. Este hecho, unido a los resultados extraídos de Thermocalc, donde quedaba de manifiesto que pequeñas cantidades de aluminio eran suficientes para su deposición y que llegado un punto aumentarlas no suponía ninguna diferencia, fueron los que llevaron a fijar las cantidades de cada elemento para la experimentación.

	%wt			
	Mo	Al	NH <sub>4</sub> Cl	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
Ensayo 1	40	0	3	57
Ensayo 2	20	20	3	57
Ensayo 3	30	10	3	57
Ensayo 4	35	5	3	57

**Tabla 6.1: Composición de los packs de recubrimiento realizados.**

### **6.3 RESULTADOS OBTENIDOS MEDIANTE ESTUDIO EN RAYOS- X Y SEM**

A continuación se presentarán los resultados extraídos de la caracterización de las muestras tanto con difractogramas obtenidos del análisis con Rayos-X, como de las imágenes de las secciones superficiales y transversales halladas mediante la observación mediante microscopía electrónica de barrido (SEM).

Los difractogramas (ver Anexo. Difractogramas) muestran las fases presentes en la muestra, obtenidas por la comparación del difractograma resultante de la probeta ensayada con los difractogramas de bases de datos que contienen todos los elementos.

Las imágenes obtenidas y el análisis realizado en el SEM nos dan información sobre los recubrimientos depositados en las probetas mediante el estudio de la morfología y composición tanto de las secciones superficiales como de las transversales.

La mayoría de las imágenes tomadas han sido obtenidas mediante el detector de electrones retrodispersados (BSE) del SEM, en las que las variaciones de las tonalidades de color corresponden a diferentes composiciones; por otro lado, en algunos casos, se ha considerado importante presentar también las imágenes obtenidas por el detector de electrones secundarios (SE) del SEM, en las que las variaciones de las tonalidades de color corresponden a los cambios de nivel en el relieve, por lo que se tiene una visión topográfica de la superficie de la muestra con lo que es posible apreciar la forma de deposición del recubrimiento y las interacción entre los compuestos finales presentes.

Para todos los ensayos se mostrará una representación de los resultados obtenidos para cada tipo de probeta tras su tratamiento de recubrimiento, es decir, para cada experimento se expondrán tres muestras: una de Ti pulvimetalúrgico, una de Ti6Al4V pulvimetalúrgico y una de Ti6Al4V laminado.

### 6.3.1 Ensayo 1

%wt				
<u>Ensayo 1</u>	Mo	Al	NH <sub>4</sub> Cl	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	40	0	3	57

**Tabla 6.2: Composición del pack del ensayo 1. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón.**

#### TITANIO PULVIMETALÚRGICO

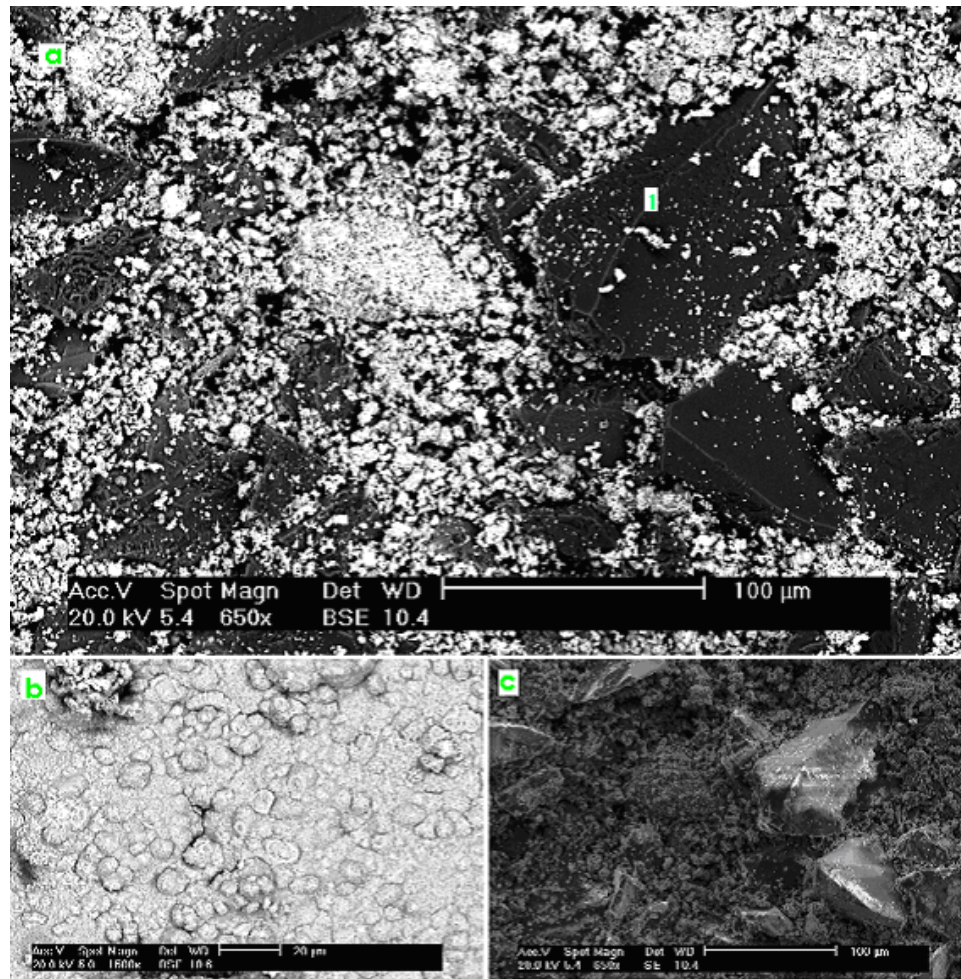
En la tabla 6.3 se muestran las fases presentes obtenidas de una primera caracterización de la superficie de la probeta mediante el difractograma de rayos-X.

Fases presentes	
<u>DRX: Ti pulvimetalúrgico</u>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	TiN
	Mo

**Tabla 6.3: DRX de las fases presentes en muestra de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 1. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 40%wt Mo, 3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

En esta tabla se puede ver cómo aparecen las fases que predijo el análisis previo realizado con Thermocalc. En la superficie de la muestra se encuentran principalmente óxido de aluminio y nitruro de titanio, también está presente el molibdeno pero como elemento, ninguno de los patrones propuestos por el software mostraba la presencia de compuestos de Mo, es decir, en la superficie de la probeta no se formó ningún intermetálico o compuesto con este elemento.

Del examen superficial realizado por el SEM se extrajeron diversas imágenes, las más representativas se muestran en la figura 6.4.



**Figura 6.4: Imagen superficial de muestra de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 1. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 40%wt Mo, 3%wt NH<sub>4</sub>Cl. a) Electrones retrodispersados (BSE). b) Detalle de zona de la superficie. c) Imagen obtenida de electrones secundarios (SE).**

Una primera observación de la superficie de la muestra (figura 6.4 a) muestra una superficie de diversas composiciones pero que se repiten por toda la probeta.

Se pueden apreciar zonas oscuras angulares por toda la superficie que son restos de óxido de aluminio procedentes del pack (punto 1 figura 6.4.a), tal y como se deduce de los rayos-X y del análisis por EDX. También existen zonas claras y de aspecto rugoso repartidas por toda la extensión de la pieza y que contienen principalmente titanio y molibdeno, tal y como indica el análisis realizado en el SEM, estas zonas tienen diferentes tamaños como puede verse, y existen pequeños puntos claros y brillantes que sólo tienen molibdeno.

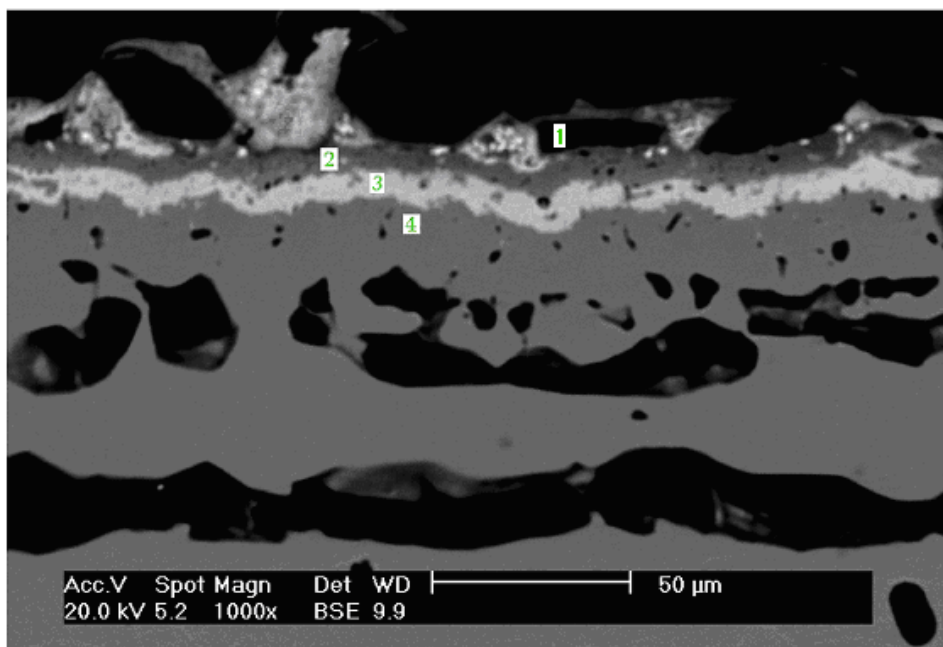


Asimismo, en la mayoría de las zonas analizadas, la superficie tiene contenido en nitrógeno y titanio, este contenido va variando según las distintas tonalidades, disminuyendo la cantidad de nitrógeno en las partes más claras.

Se ha realizado una imagen del detalle de una zona (figura 6.4.b) donde el único componente presente es el titanio, aunque hay que aclarar que esta zona no era muy común en la superficie y se veían como pequeñas partes repartidas de forma aleatoria.

En la imagen 6.4.c se representa una captura en electrones secundarios donde se pueden apreciar las diferencias topográficas. Al igual que ocurre en la mayoría de las muestras ensayadas, y que se irán detallando posteriormente, las zonas claras (las que tienen más contenido en Mo) se encuentran como por encima del resto, lo que hace pensar que son restos del pack que han quedado adheridos a la superficie. Este tipo de topografía superficial ha sido visto también por otros autores [2, 4].

Con objeto de examinar el recubrimiento creado se procedió al estudio de la sección transversal de la muestra en la que pueden verse claramente las capas formadas.



**Figura 6.5: Sección transversal de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 1. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 40%wt Mo, 3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

Como se puede ver en la figura 6.5, el recubrimiento formado llega hasta la zona porosa (punto 4) y tiene un espesor aproximado de 100  $\mu\text{m}$ .

Zona	Elementos presentes (% at)					Descripción
	Ti	Al	Mo	N	O	
1	0	49,8	0	0	50,2	Zona oscura, contiene restos del pack de óxido de aluminio.
2	66,4	0	2,3	31,3	0	Zona justo debajo del recubrimiento de Cu, tiene Ti y N, posiblemente TiN y aparece Mo.
3	73,2	0	20	6,8	0	Parte clara, mayor contenido en Mo.
4	82,1	0	0	17,9	0	Capa porosa con N y Ti.

**Tabla 6.4: Composiciones halladas mediante análisis EDX y descripción de sección transversal de muestra de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 1. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 40% wt Mo, 3%wt  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .**

Lo primero que se aprecia en la figura 6.5 es que el recubrimiento protector de cobre se había desprendido en gran parte de la probeta. No obstante, un análisis de dicho recubrimiento en las zonas en las que aún persistía mostró, aparte de la presencia obvia de cobre, un pequeño contenido de molibdeno, que se mostraba como pequeños puntos más brillantes que el cobre.

Otra cosa que llama la atención es la existencia, al igual que en el resto de estudios realizados a la muestra, y también con otros autores [2], de óxido de aluminio (punto 1, figura 6.5), la presencia de este compuesto seguramente es debida a restos del pack que han quedado adheridos a la superficie, ya que siempre se encuentra en la capa superior y nunca aparece en zonas internas.

Pasando esta capa se pueden percibir claramente 3 capas de distinta composición (ver tabla 6.4). En todas ellas están presentes el nitrógeno y el titanio, supuestamente formando nitruro de titanio como anticipaban los rayos-X.

Además se encuentra molibdeno en las capas 2 y 3, siendo mayor el contenido en los puntos de la zona 3 (20 %at, 35,5 %wt), con lo que puede determinarse que aunque el molibdeno posiblemente no forme enlaces con el titanio- $\alpha$ , como sería deseable, sí difunde y queda depositado a modo de recubrimiento, en una capa homogénea interna, posiblemente de Ti- $\beta$ /Mo o Ti- $\alpha'$ /Mo.

En la zona 4 se está muy cerca ya del sustrato y puede verse como sigue habiendo nitrógeno presente, por lo que se considera que los nitruros han penetrado a gran profundidad. Además se aprecian poros en esta zona, que posiblemente se hayan formado bien por el efecto Kinkerdall, en el que se producen huecos en la estructura por diferencia de velocidades en el movimiento de los átomos que intervienen en el proceso de difusión, o bien por efecto halógeno, por el cual, pequeñas cantidades de halógenos disueltos en el interior de un material pueden reaccionar con el oxígeno generando porosidad y afectando de manera negativa a las propiedades mecánicas del recubrimiento.

#### TI6Al4V PULVIMETALÚRGICO

En la siguiente tabla se presentan las fases halladas en el estudio de la sección superficial de la muestra con Rayos-X.

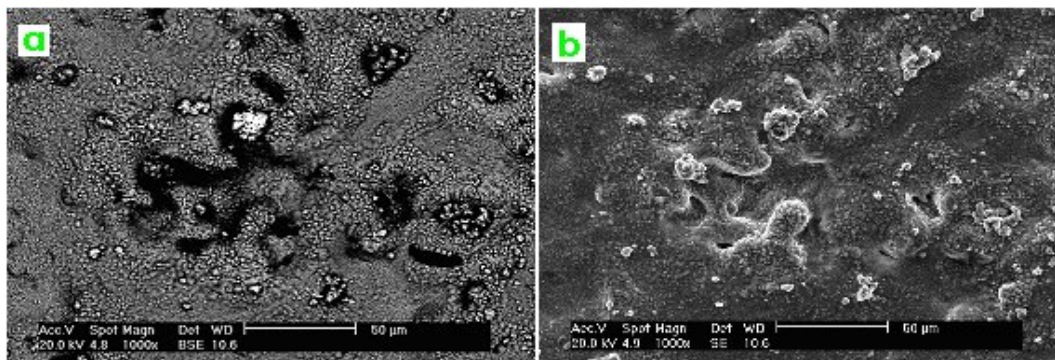
Fases presentes	
DRX: Ti6Al4V pulvimetalúrgico	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	TiN
	Ti
	Mo

**Tabla 6.5: DRX de las fases presentes en muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 1. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 40% wt Mo, 3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

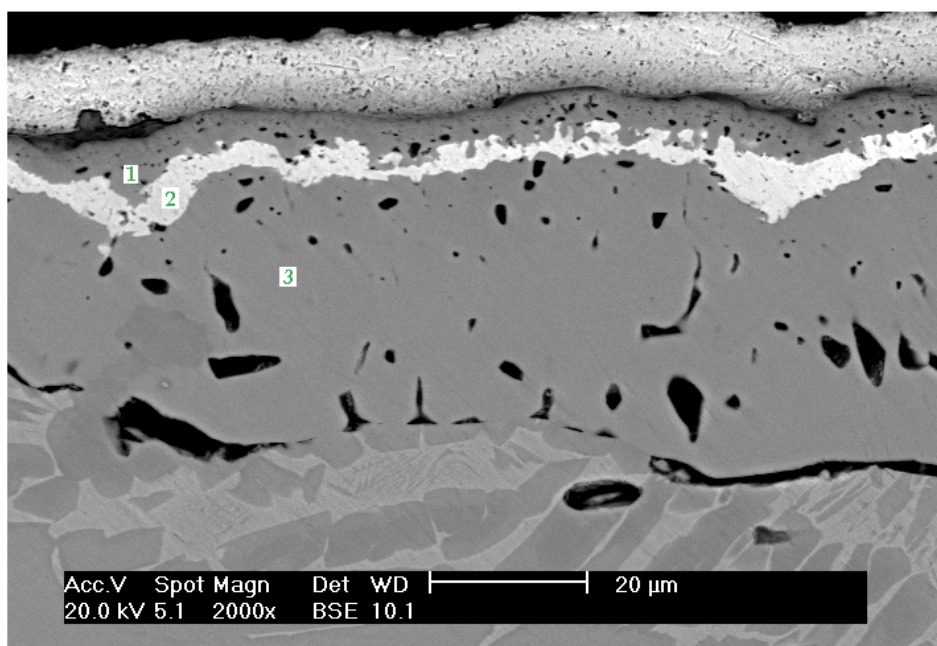
Puede extraerse que se forman óxido de aluminio y nitruro de titanio, como en el caso anterior, de igual forma hay molibdeno y titanio presentes en la superficie.

Un estudio superficial mediante el SEM de las muestras ensayadas nos da una imagen superficial en la que predomina un color gris cuyo contenido es, según el análisis de EDX, nitruro de titanio. Existen zonas de color blanco de diferente tamaño y con gran contenido en molibdeno, en estas zonas, además de molibdeno, hay nitrógeno y titanio, ambos en pequeñas cantidades. Las zonas negras con apariencia de surcos contienen mayoritariamente titanio. En este análisis no se encontró óxido de aluminio como pronosticaba el difractograma de rayos-X.

En la imagen obtenida de los electrones secundarios se aprecia una orografía en varios niveles pero bastante uniforme a lo largo de la pieza.



**Figura 6.6: Imagen superficial de muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 1. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 40%wt Mo, 3%wt NH<sub>4</sub>Cl. a) Electrones retrodispersados (BSE). b) Electrones secundarios (SE).**



**Figura 6.7: Sección transversal de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 1. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 40%wt Mo, 3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

Zona	Elementos presentes (%at)				Descripción
	Ti	Al	Mo	N	
1	57,4	0,9	0,8	40,9	Zona con microporosidad. Mayoritariamente Ti y N, posiblemente TiN. Pequeñas cantidades de Mo y Al.
2	48,8	6,4	8,6	36,2	Parte clara, mayor contenido en Mo.
3	59,2	8,1	0,2	32,5	Capa porosa, alto contenido de N y Ti.

**Tabla 6.6: Composiciones halladas mediante análisis EDX y descripción de sección transversal de muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 1. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 40%wt Mo, 3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

Si se echa un vistazo a la imagen y tabla correspondientes al estudio transversal (figura 6.7 y tabla 6.6), pueden diferenciarse 3 zonas, además del recubrimiento de cobre que se corresponde a la capa superior de color gris muy claro y que en este caso está perfectamente adherido a la muestra.

En las capas 1 y 3 existe una presencia predominante de titanio y nitrógeno, apareciendo también pequeñas cantidades de aluminio y molibdeno. La existencia de molibdeno y aluminio es mayor en la capa intermedia (2) en la que el contenido de molibdeno alcanza un máximo de 8,61% at (21,48% wt). La capa 3 es la más próxima al sustrato y se puede ver como hay una transición formándose más poros a medida que se acerca al sustrato y cuyo origen sea, posiblemente, el efecto halógeno o efecto Kinkerdall al igual que en el caso anterior.

Asimismo se obtiene que no existe óxido de aluminio en concordancia con lo visto en la imagen superficial, a pesar de que los rayos-X encontraran restos de esta fase, que es posible que se debieran a restos del  $\text{Al}_2\text{O}_3$  inerte presente en el pack, el cual queda adherido a la superficie pero fue eliminado durante la preparación metalográfica

#### Ti6Al4V LAMINADO

Mediante la observación de Rayos-X se ha obtenido las fases que se han producido en la superficie de la muestra, los resultados pueden verse en la tabla 6.7. A grandes rasgos puede decirse que los compuestos presentes no difieren muchos de los encontrados en la muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, con la salvedad de la aparición del compuesto de  $\text{Ti}_2\text{Al}_9\text{V}$ .

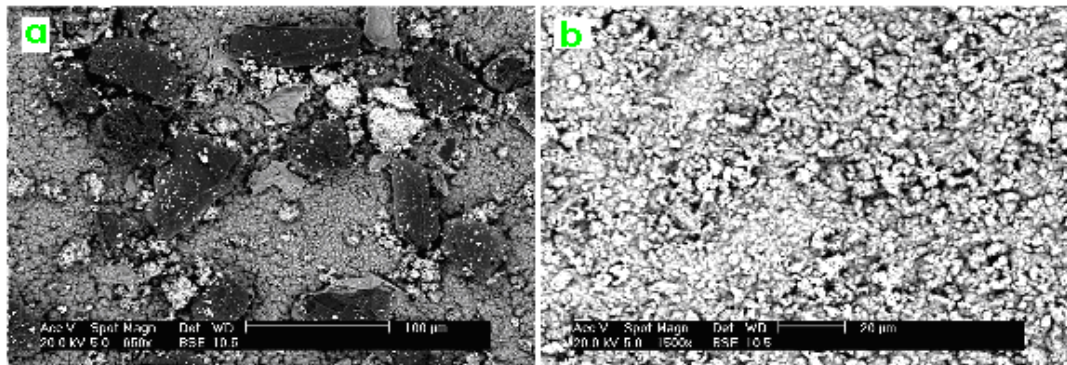
Fases presentes	
<u>DRX: Ti6Al4V laminado</u>	$\text{Al}_2\text{O}_3$
	TiN
	Ti
	Mo
	$\text{Ti}_2\text{Al}_9\text{V}$

**Tabla 6.7: DRX de las fases presentes en muestra de Ti6Al4V laminado, ensayo 1. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 40%wt Mo, 3%wt  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .**

En la siguiente figura puede verse como la superficie de la muestra tiene una apariencia parecida a la muestra anteriormente comentada, aunque en este caso la presencia de las zonas blancas, con contenido en molibdeno, es mayor, es decir, existen más puntos en la superficie donde el molibdeno ha quedado depositado.

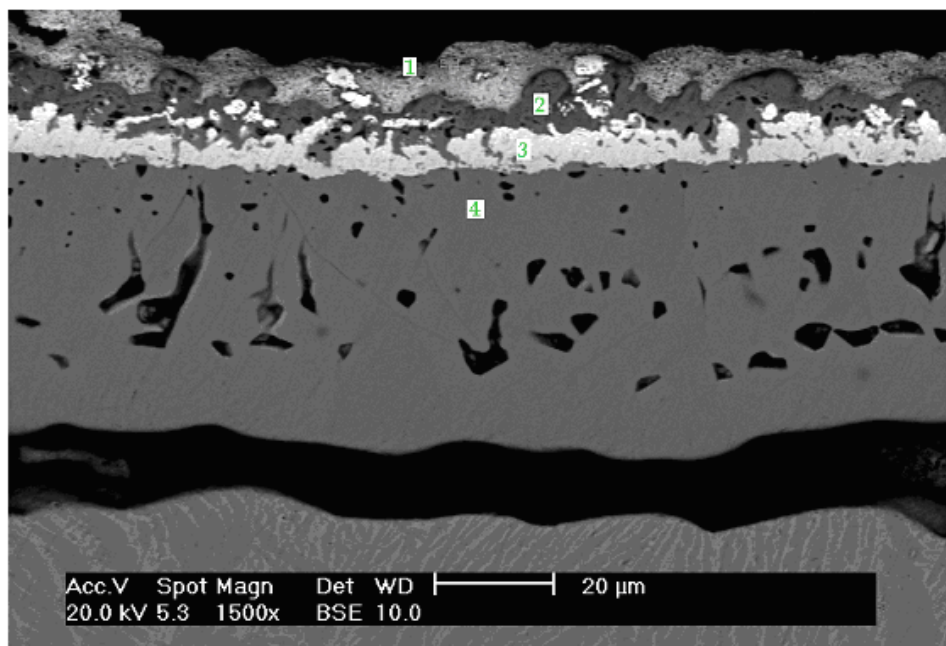
También se aprecian restos del pack, aunque hay que indicar que en las zonas sin restos y más homogéneas (figura 6.8.b) las fases presentes corresponden sólo a titanio, nitrógeno y molibdeno (12,5 %wt).

Hay que destacar, al igual que ocurrió en el caso anterior, que no se ve presencia de oxígeno, por lo que no hay óxido de aluminio en la superficie, en contradicción con lo expuesto en la tabla 6.7, y que, como se explicó para el apartado anterior es muy posible que los restos de óxido fueran restos del pack que se eliminaron al hacer la preparación metalográfica de la muestra.



**Figura 6.8: Imágenes superficiales de muestra de Ti6Al4V laminado, ensayo 1. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 40% wt Mo, 3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**  
**a) Electrones retrodispersados (BSE). b) Detalle de la superficie.**

La captura obtenida para esta muestra es muy similar a la que se vio para los casos de titanio y Ti6Al4V pulvimetalúrgicos.



**Figura 6.9: Sección transversal de Ti6Al4V laminado, ensayo 1. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 40% wt Mo, 3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

Zona	Elementos presentes (%at)					Descripción
	Ti	Al	Mo	N	O	
1	0	48,8	0	0	51,2	Puntos oscuros entre el recubrimiento de cobre, contienen óxido de aluminio
2	50,9	0	5,3	43,8	0	Zona bajo la capa de cobre, con N, Ti, posiblemente TiN y algo de Mo.
3	50,8	0	28,6	20,6	0	Parte clara, mayor contenido en Mo.
4	70	3,4	0	26,6	0	Capa porosa, alto contenido de N y Ti y algo de Al.

**Tabla 6.8: Composiciones halladas mediante análisis EDX y descripción de sección transversal de muestra de Ti6Al4V laminado, ensayo 1. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 40% wt Mo, 3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

El recubrimiento se encuentra desprendido por diversas zonas de la superficie, y en la capa superior (zona 1) aparece óxido de aluminio como único compuesto presente. Al ir penetrando en el recubrimiento desaparece el óxido de aluminio y surgen los mismos elementos que en los casos anteriores, es decir, titanio, nitrógeno, y molibdeno, siendo el contenido de éste mayor en la capa más clara (zona 3). Cuando el análisis se acerca al sustrato empiezan a emerger pequeños contenidos de aluminio, hasta llegar al sustrato puro donde se encuentra la composición característica de Ti6Al4V. En la zona 4, de nuevo aparecen multitud



de poros como ocurría en el caso anterior y que se atribuyen a la existencia del efecto Kinderdall o bien al efecto halógeno.

Como conclusiones obtenidas una vez caracterizadas todas las muestras de este ensayo cabe destacar:

- La capa de difusión es de espesor entre 50 y 100  $\mu\text{m}$ .
- Han quedado restos de óxido de aluminio procedentes del pack, aunque en la mayoría de los casos han desaparecido con la preparación metalográfica.
- Es muy probable que se haya depositado una capa de TiN
- En todos los casos se ha formado una zona interna rica en molibdeno
- Existe una zona interior porosa, posiblemente formada por el efecto Kinderdall.
- No se aprecian grandes diferencias entre Ti y Ti6Al4V.
- No se aprecian grandes diferencias entre Ti6Al4V y Ti6Al4V laminado.

### 6.3.2 Ensayo 2

	%wt			
Ensayo 2	Mo	Al	NH <sub>4</sub> Cl	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	20	20	3	57

**Tabla 6.9: Composición del pack del ensayo 2. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón.**

TITANIO PULVIMETALÚRGICO

El análisis realizado a la muestra de titanio mediante Rayos - X viene descrito en la tabla 6.10.

Fases presentes	
DRX: Ti pulvimetalúrgico	AlN
	TiN
	Mo <sub>2</sub> N

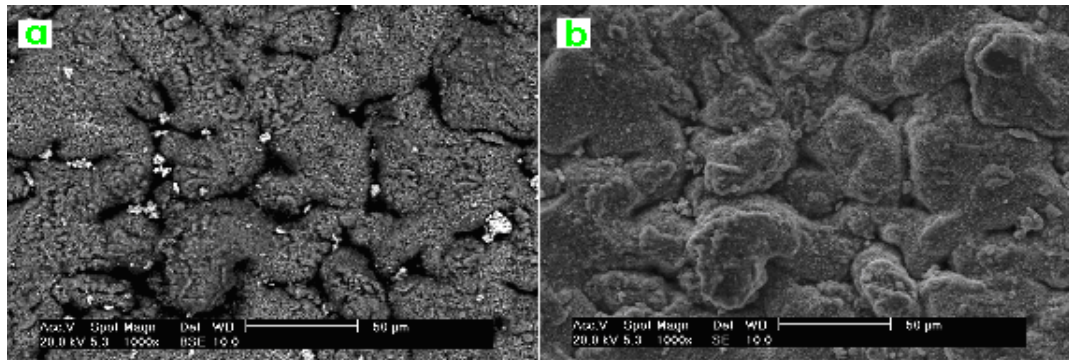
**Tabla 6.10: DRX de las fases presentes en muestra de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 2. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 20%wt Mo, 20%wt Al, 3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

Lo más novedoso de esta tabla es la formación de una fase con molibdeno (nitruro de molibdeno) así como un nitruro de aluminio que hasta ahora no había aparecido.

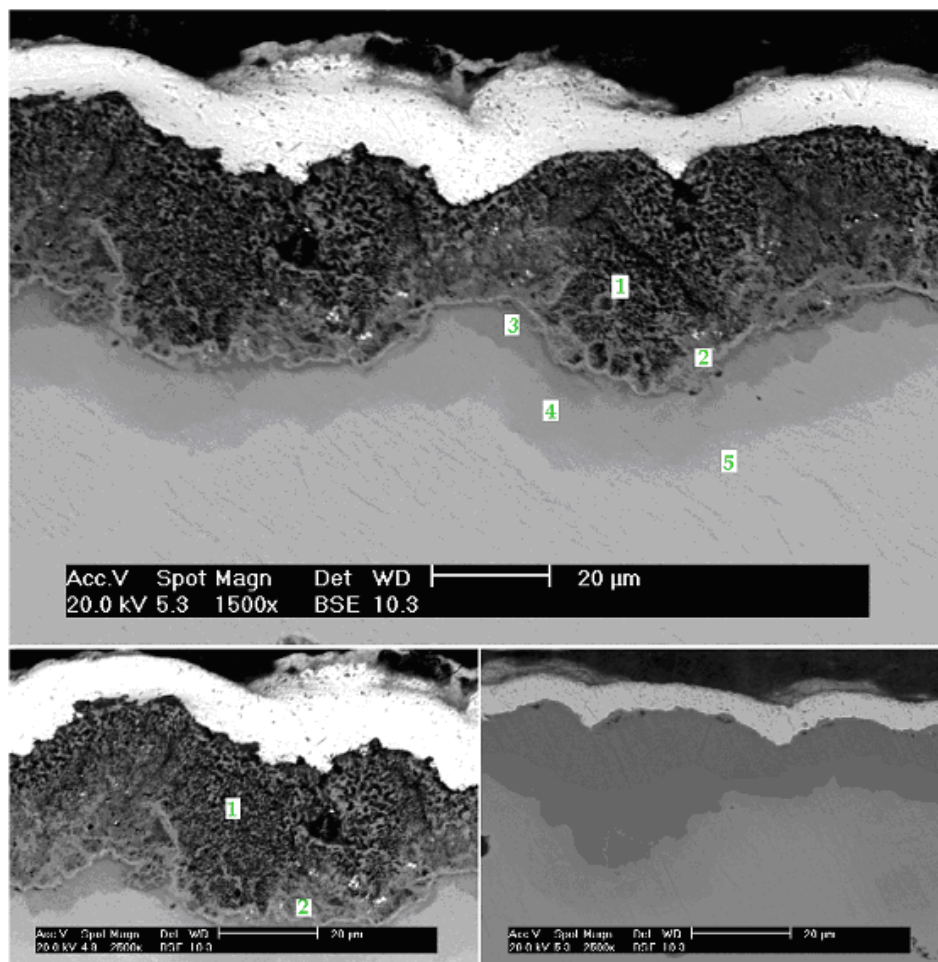


En la figura 6.10 se muestran 2 imágenes, una obtenida por electrones retrodispersados y la otra por electrones secundarios, de la misma zona de la superficie del sustrato.

En ambas representaciones destaca la homogeneidad de la superficie. Hay principalmente 2 zonas. La parte predominante que se ve de color gris oscuro y está compuesta por aluminio ( $\approx 40\%$  wt), titanio ( $\approx 25\%$  wt) y nitrógeno ( $\approx 35\%$  wt). Además, repartidos por toda la extensión de la probeta se ven puntos blancos de mayor o menor tamaño en los que se encuentra Mo ( $\approx 62,5\%$  wt), Ti ( $\approx 11\%$  wt), N ( $\approx 21,5\%$  wt) y Al ( $\approx 5\%$  wt), la composición varía de unos puntos a otros pero estos cambios son de poca magnitud.



**Figura 6.10: Imágenes superficiales de muestra de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 2. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 20%wt Mo, 20%wt Al, 3%wt  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . a) Electrones retrodispersados (BSE). b) Electrones secundarios (SE).**



**Figura 6.11: Secciones transversales de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 2. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 20%wt Mo, 20%wt Al, 3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

Zona	Elementos presentes (%at)				Descripción
	Ti	Al	Mo	N	
1	23,87	44,2	0,3	31,6	Zona muy porosa. Con N, Al y Ti
2	47,8	25,5	0,4	26,3	Separación parte porosa-no porosa. Con N, Al y Ti
3	40,4	35,8	0,2	23,6	Parte fina gris oscuro. Con N, Al y Ti.
4	57,5	16,5	0,2	25,8	Zona gris medio, mayor contenido de Ti.
5	62,8	11,7	0,2	25,3	Zona más cercana al sustrato, gran cantidad de Ti.

**Tabla 6.11: Composiciones halladas mediante análisis EDX y descripción de sección transversal de muestra de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 2. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 20%wt Mo, 20%wt Al, 3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

Como puede observarse en la figura 6.11(a y b), justo debajo del recubrimiento de cobre aparece una capa porosa muy extensa. Esta capa se extiende por casi toda la pieza, aunque hay unas pequeñas partes en las que no se aprecia o está presente en menor medida (figura 6.11.c). Un análisis mediante EDX de esta zona muestra la presencia de aluminio, titanio y nitrógeno. Dentro de esta parte rugosa se pueden distinguir 2 subzonas (zonas 1 y 2), en ambas capas coexisten aluminio, titanio y nitrógeno, (ver tabla 6.11), pero mientras que en la capa 1 la cantidad de aluminio es mayor, y probablemente se corresponda con el AlN encontrado en el análisis por rayos-X, en la capa 2 la cantidad de titanio es superior y la de aluminio disminuye, en esta zona es posible que se encuentre el TiN identificado en el difractograma.

Los porcentajes que aparecen de molibdeno y que se detectan también por rayos-X, probablemente se encuentren en los pequeños puntos blancos que se ven dentro de la capa porosa, pero no se puede asegurar ya que son muy pequeños y su cuantificación es compleja.

En el resto de capas que se perciben los elementos constituyentes son el titanio, el aluminio y el nitrógeno en distintas relaciones, aumentando la cantidad de titanio y disminuyendo la de aluminio a medida que nos acercamos al sustrato.

En todas las zonas analizadas se veía una pequeña cantidad de molibdeno, pero como se ha dicho anteriormente, es demasiado baja como para poder extraer conclusiones o pensar que el molibdeno sea parte del recubrimiento formado, pero es muy probable que esté presente en solución sólida en pequeña cantidad.

En el análisis de la sección transversal no se observa la capa de molibdeno o de Mo<sub>2</sub>N que se detectaba en los rayos-X, posiblemente esta fase sea la que corresponda con los puntos claros que aparecían en la imagen superficial (figura 6.10) y que por su pequeño tamaño no podían cuantificarse con exactitud.

#### TI6AL4V PULVIMETALÚRGICO

A continuación se indica la composición de la superficie de la probeta sacada de la observación con Rayos-X.

En estos resultados se observa la creación de más fases intermetálicas de Ti-Al así como la formación del compuesto Ti<sub>2</sub>AlN que hasta ahora no se había

advertido en ninguna muestra. Aparte de esto están presentes el nitruro de titanio y de aluminio al igual que en otras muestras ya analizadas.

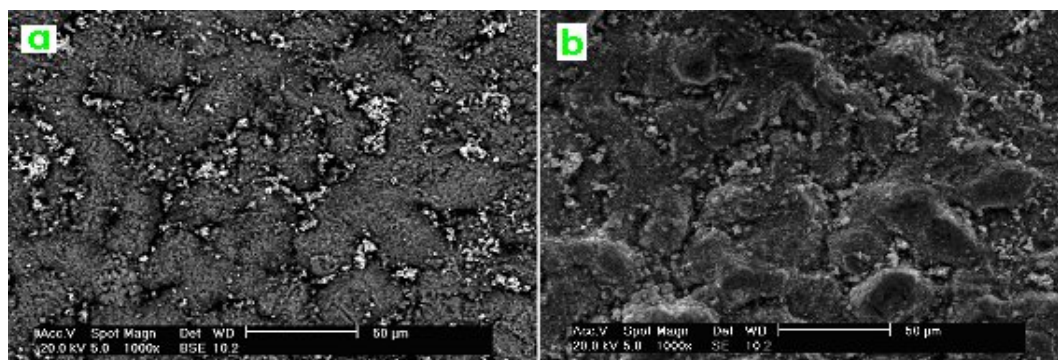
Fases presentes	
DRX: Ti6Al4V pulvimetalúrgico	Ti Al <sub>3</sub>
	Ti <sub>3</sub> Al
	AlN
	TiN
	Ti <sub>2</sub> AlN

**Tabla 6.12: DRX de las fases presentes en muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 2. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 20%wt Mo, 20%wt Al, 3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

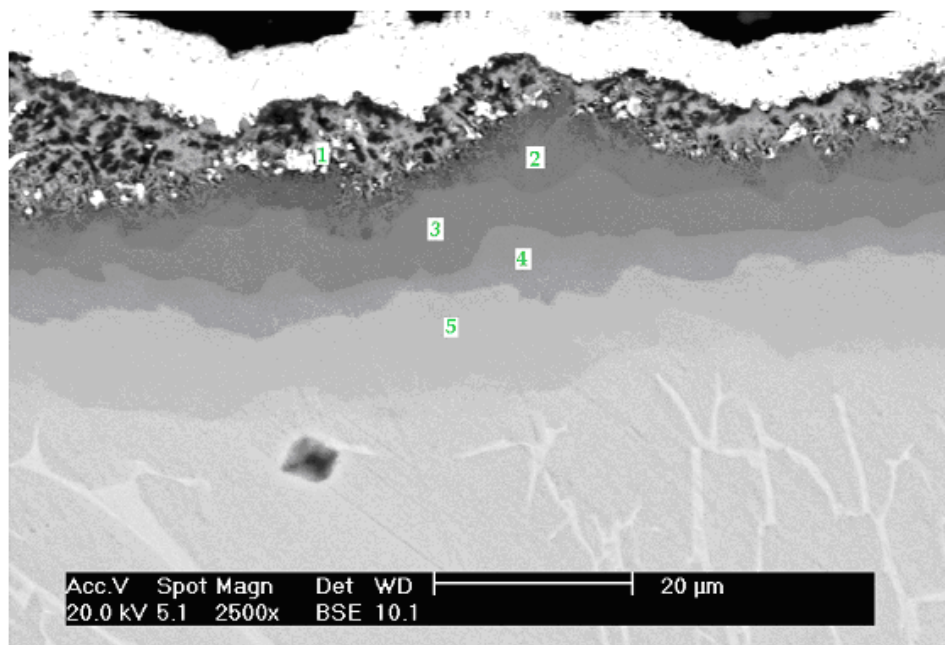
El estudio superficial de esta muestra da resultados muy similares a la anterior analizada (Ti pulvimetalúrgico), es decir, estén una zona predominante de color gris oscuro con contenido en Al, Ti y N, y distribuidos a lo largo de toda la superficie se encuentran zonas y puntos blancos compuestos por molibdeno, aluminio y pequeñas proporciones de titanio y nitrógeno.

En este punto hay que señalar la diferencia existente con respecto al análisis de rayos-X, en el que no se vio ningún resto de molibdeno ni de ninguna fase que lo contuviese.

La imagen correspondiente a los electrones secundarios (figura 6.12.b) muestra una topografía bastante homogénea en varios niveles.



**Figura 6.12: Imágenes superficiales de muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 2. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 20%wt Mo, 20%wt Al, 3%wt NH<sub>4</sub>Cl. a) Electrones retrodispersados (BSE). b) Electrones secundarios (SE).**



**Figura 6.13: Sección transversal de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 2. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 20%wt Mo, 20%wt Al, 3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

Zona	Elementos presentes (%at)			Descripción
	Ti	Al	N	
1	19	43	38	Zona muy porosa. Con N, Al y Ti
2	31,4	51,2	17,4	Parte fina gris oscuro. Con N, Al y Ti.
3	36,1	36,6	27,3	Gris medio, disminuye el contenido de Al y aumenta el de N.
4	56,1	16,2	27,7	La cantidad de Al sigue disminuyendo y el Ti aumenta en gran medida.
5	61,7	9,6	28,7	Zona más cercana al sustrato, gran cantidad de Ti y N.

**Tabla 6.13: Composiciones halladas mediante análisis EDX y descripción de sección transversal de muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 2. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 20%wt Mo, 20%wt Al, 3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

En la figura 6.13 y tabla 6.13 se muestran los resultados obtenidos del análisis de la sección transversal de la muestra.

Si nos fijamos en la distintas zonas vemos que todas tienen los mismos componentes (Al, Ti y N). En este estudio no han aparecido restos de molibdeno

como se pensó en un principio al ver los puntos blancos (zona 1), ya que tienen una apariencia muy similar a zonas de otras piezas ya estudiadas en las que sí estaba presente el molibdeno.

A partir de la capa 2 los elementos presentes son aluminio, titanio y nitrógeno, como ya se ha dicho. La composición de estos elementos va cambiando, disminuyendo el porcentaje de aluminio a medida que se está más cerca del sustrato y aumentando el de titanio. La cantidad de nitrógeno es variable también, pero entre las zonas 3 y 5 se mantiene casi constante, y se supone que está formando intermetálicos con aluminio y titanio, de acuerdo con los resultados de rayos-X donde se obtienen intermetálicos de Ti-Al, al igual que nitruros de Ti, Al y TiAl.

A pesar de que en las caracterizaciones por rayos-X y por EDX de la sección transversal no parezca haber contenido de molibdeno, hay que señalar que en el análisis superficial de la muestra mediante EDX si hay presencia de este elemento.

#### TI6AL4V LAMINADO

Un análisis por Rayos - X realizado a esta probeta arroja la información sobre compuestos presentes descrita en la tabla 6.14.

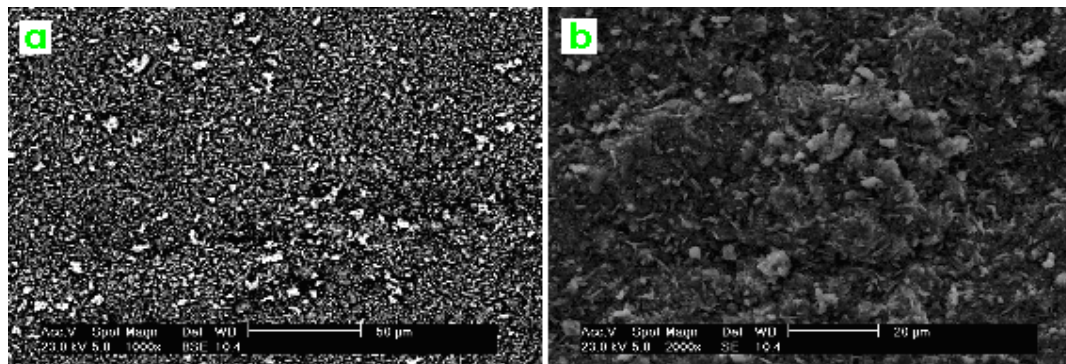
Fases presentes	
DRX:Ti6Al4V laminado	Ti Al <sub>3</sub>
	Ti
	AlN
	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	Mo
	Ti <sub>3</sub> Al

**Tabla 6.14: DRX de las fases presentes en muestra de Ti6Al4V laminado, ensayo 2. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 20%wt Mo, 20%wt Al,3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

Como en el caso del Ti6Al4V pulvimetalúrgico, hay varios compuestos de aluminio, bien con titanio, bien con nitrógeno. Pero al contrario que en el caso anterior, en este análisis sí se han encontrado restos de molibdeno, así como óxido de aluminio, y no aparece el nitruro de titanio que sí estaba presente en todas las muestras analizadas hasta el momento, es posible que esto se deba a una mala

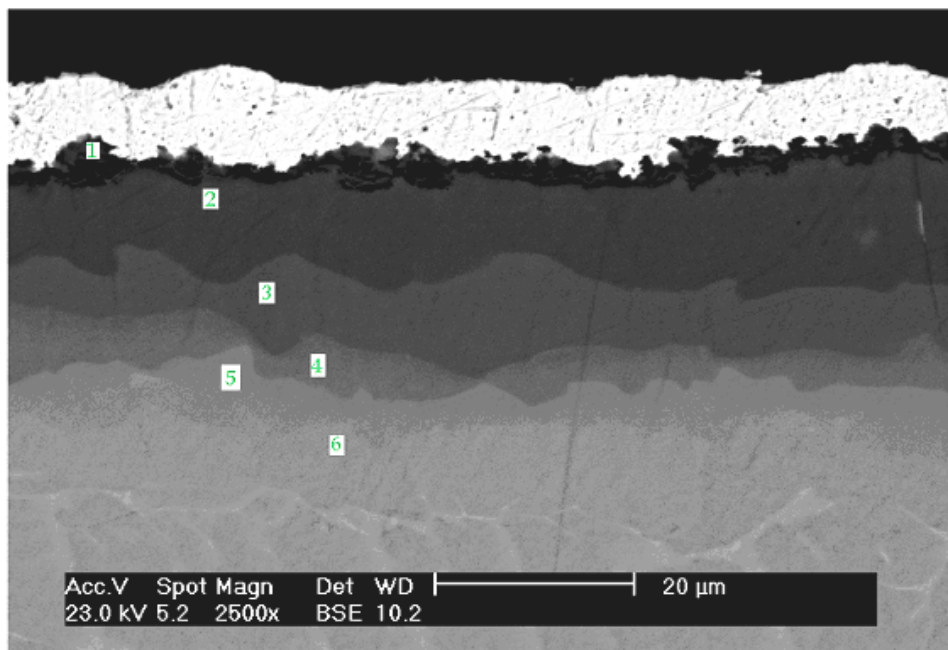


detección, ya que en el difractograma existen muchos picos coincidentes con otros compuestos.



**Figura 6.14: Imágenes superficiales de muestra de Ti6Al4V laminado, ensayo 2. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 20%wt Mo, 20%wt Al, 3%wt NH<sub>4</sub>Cl. a) Electrones retrodispersados (BSE). b) Electrones secundarios (SE).**

En la figura anterior se puede ver de nuevo la imagen de una superficie muy homogénea, con predominio de zona gris y puntos blancos repartidos por toda el área. En las zonas oscuras se ha encontrado, como viene siendo habitual, aluminio, titanio y nitrógeno, también aparece una pequeña cantidad de molibdeno ( $\approx 1,5\%$  wt), pero al ser tan baja y haber muchos puntos claros es probable que esta cantidad pertenezca a una de estas zonas blancas, ya que en estos puntos la cantidad de molibdeno sí resulta significativa (22,5% wt).



**Figura 6.15: Sección transversal de Ti6Al4V laminado, ensayo 2. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 20%wt Mo, 20%wt Al, 3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

Zona	Elementos presentes (%at)				Descripción
	Ti	Al	N	O	
1	0	48,8	0	51,2	Zona negra, contiene óxido de aluminio
2	30,5	59,5	0	0	Parte muy oscura, sólo contiene Ti y Al.
3	49,2	50,8	0	0	Zona oscura, aumenta la cantidad de Al.
4	42,6	46	11,4	0	Parte algo más clara, aparece N.
5	59,8	27	13,2	0	Disminuye la cantidad de Al, aumentando la de Ti.
6	65	11,4	23,6	0	Zona cercana al sustrato, gran cantidad de Ti y N.

**Tabla 6.15: Composiciones halladas mediante análisis EDX y descripción de sección transversal de muestra de Ti6Al4V laminado, ensayo 2. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 20%wt Mo, 20%wt Al, 3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

Cómo se pronosticó en las fases presentes encontradas mediante difractograma, existe óxido de aluminio (zona 1) en la superficie de la probeta, justo por debajo de recubrimiento de cobre. Esta capa es más gruesa que las vistas hasta ahora, y es posible que se haya formado por oxidación de la muestra antes de la preparación metalográfica. Una vez que se pasa esa parte no vuelve a hacer aparición este compuesto. En las capas 2 y 3 sorprende que no haya nada de nitrógeno, como ocurría en todas las muestras examinadas hasta el momento, si no que están compuestas por aluminio y titanio en distintas magnitudes (ver tabla 6.15).

En el resto de capas formadas tenemos las fases y elementos ya frecuentes y en proporciones similares también al resto de análisis realizados, es decir, la cantidad de titanio aumenta al estar más cerca del sustrato en una relación similar a la que disminuye la cuantía de aluminio. Y la cantidad de nitrógeno va variando y en función de ellos forma unos compuestos u otros. Aunque llama la atención la ausencia de nitrógeno en las zonas 2 y 3, al igual que la carencia de nitrógeno de titanio según los rayos-X.

De los datos obtenidos de este ensayo la principal conclusión que puede sacarse es la ausencia de molibdeno en todas las muestras, esto se debe posiblemente a que la cantidad del elemento presente en el pack no sea suficiente para la deposición del molibdeno sobre estos sustratos. También es importante señalar las capas porosas que se han formado en las muestras pulvimetalúrgicas



así como la de óxido de aluminio en la muestra laminada. Además, hay que recalcar, aunque ya se ha visto con anterioridad:

- La formación de una capa de difusión de espesor aproximado de 20-50  $\mu\text{m}$ .
- La formación de nitruros de Al en todas las muestras.
- La formación de intermetálicos Ti-Al en todas las muestras.
- Las capas formadas en el caso de Ti y Ti6Al4V pulvimetalúrgico son similares, con TiN, nitruros de Al e intermetálicos Ti-Al.
- Morfología diferente en el caso del Ti6Al4V laminado, para poder definir las causas, se necesitarían realizar más estudios,

### 6.3.3 Ensayo 3

%wt				
Ensayo 3	Mo	Al	NH <sub>4</sub> Cl	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	30	10	3	57

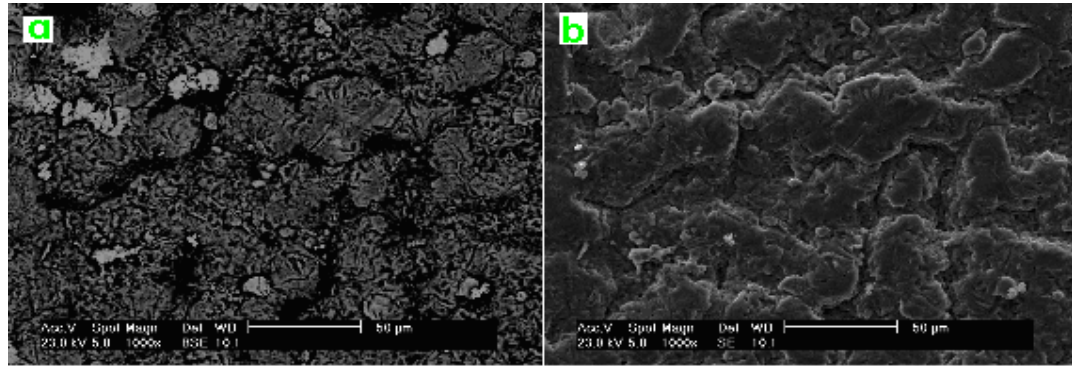
**Tabla 6.16: Composición del pack del ensayo 3. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón.**

#### TITANIO PULVIMETALÚRGICO

La información desprendida del análisis mediante rayos-X practicado a esta probeta queda recogida en la tabla 6.17. En ella se puede ver que se forman diferentes compuestos entre el titanio, el aluminio y el nitrógeno, siendo en este caso el titanio el que interacciona con el resto de elementos. No pareció encontrarse molibdeno en la superficie de la probeta.

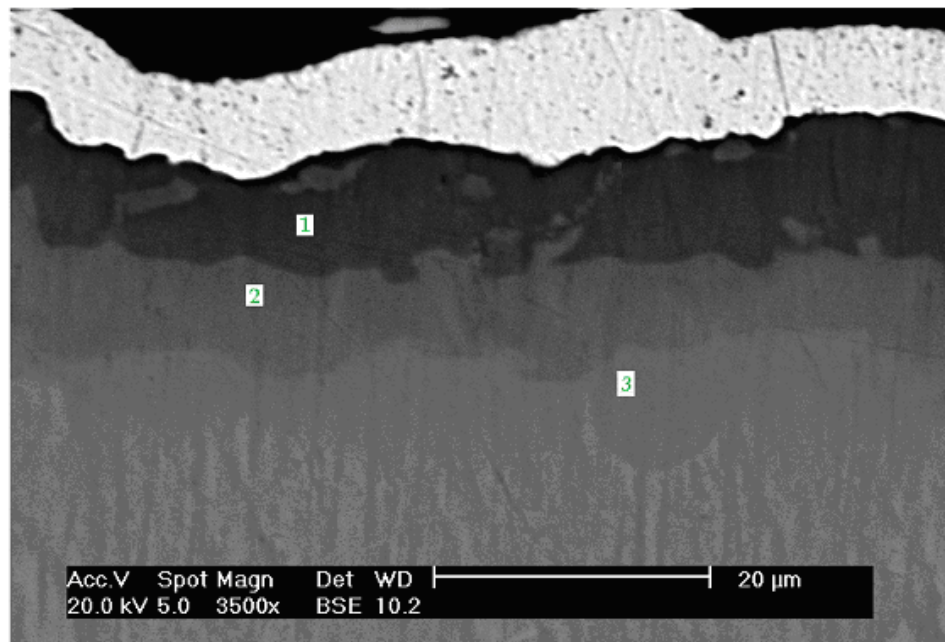
Fases presentes	
DRX: Ti pulvimetalúrgico	TiAl
	Ti <sub>2</sub> AlN
	TiN
	Ti <sub>(1-x)</sub> Al <sub>(1+x)</sub>

**Tabla 6.17: DRX de las fases presentes en muestra de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 3. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 30%wt Mo, 10%wt Al, 3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**



**Figura 6.16: Imágenes superficiales de muestra de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 3. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 30%wt Mo,10%wt Al,3%wt NH<sub>4</sub>Cl. a) Electrones retrodispersados (BSE). b) Electrones secundarios (SE).**

La imagen superficial obtenida para esta muestra difiere un poco en aspecto de las vistas hasta ahora. Sigue siendo bastante homogénea y con una composición predominante de Ti, Al y N, según EDX. De igual forma existen zonas claras repartidas por la superficie cuyo contenido es muy similar a los casos ya estudiados, y de acuerdo a los datos obtenidos del análisis del SEM, contiene los elementos presentes en toda la superficie (Ti, Al y N) y además una cantidad bastante alta de molibdeno (en torno al 64,75% wt).



**Figura 6.17: Sección transversal de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 3. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 30%wt Mo,10%wt Al,3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

Zona	Elementos presentes (% at)				Descripción
	Ti	Al	Mo	N	
1	33,1	35,8	0,1	31	Zona gris oscuro. Con N, Al y Ti.
2	46	19,8	0,2	34	Zona gris más claro. Mayor contenido de Ti.
3	55,7	10,1	0,1	34,1	Zona más cercana al sustrato, gran cantidad de Ti y N.

**Tabla 6.18: Composiciones halladas mediante análisis EDX y descripción de sección transversal de muestra de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 3. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 30%wt Mo,10%wt Al,3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

La sección transversal se revela bastante uniforme. Del exterior al interior del sustrato se ven la capa de cobre, muy bien adherida, una capa casi negra, 2 capas de distintos grises y el sustrato. Los elementos presentes en estas zonas son los habituales (Ti, Al y N) y en proporciones similares a las ya vistas (ver tabla 6.18). En la capa 1 las cantidades presentes de Ti, Al y N son muy similares y es probable que se encuentren las fases predichas por los rayos-X, es decir, nitruros de titanio y de titanio-aluminio, así como una aleación de Ti-Al. En la capa 2 la cantidad de aluminio disminuye mientras que la de titanio aumenta, es probable que en esta zona se encuentre el nitruro de titanio, además del compuesto Ti<sub>2</sub>AlN. Al pasar a la zona 3 se ve como la cantidad de aluminio sigue disminuyendo, con lo que los compuestos que lo contienen estarán en menor medida y aumentará la presencia de nitruro de titanio.

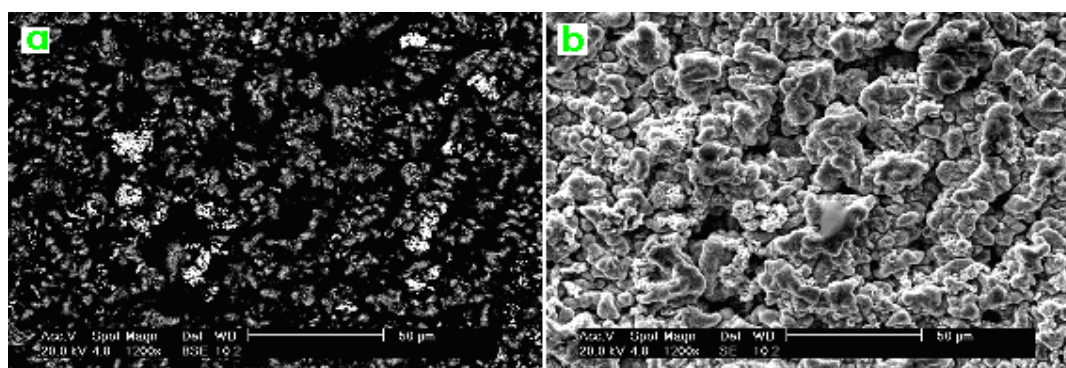
La cantidad de molibdeno presente es mínima en las capas analizadas, pero al igual que ocurriría en otras muestras es muy probable que en las zonas más claras dentro de la zona 1 el contenido de molibdeno aumente. Este valor no ha podido ser cuantificado porque dichas zonas son muy pequeñas y no pudo ser delimitado bien con el software del SEM.

#### TI6AL4V PULVIMETALÚRGICO

Los resultados del estudio realizado con Rayos – X se muestran en la tabla 6.19. En ella podemos ver cómo en este caso el molibdeno sí está presente, al menos en la superficie de la muestra, posteriormente se analizará si ha difundido hacia capas más internas. También aparecen las fases formadas entre los otros 3 elementos presentes en todas las probetas, Ti, Al y N, que forman diferentes compuestos pero que se repiten de unas muestras a otras.

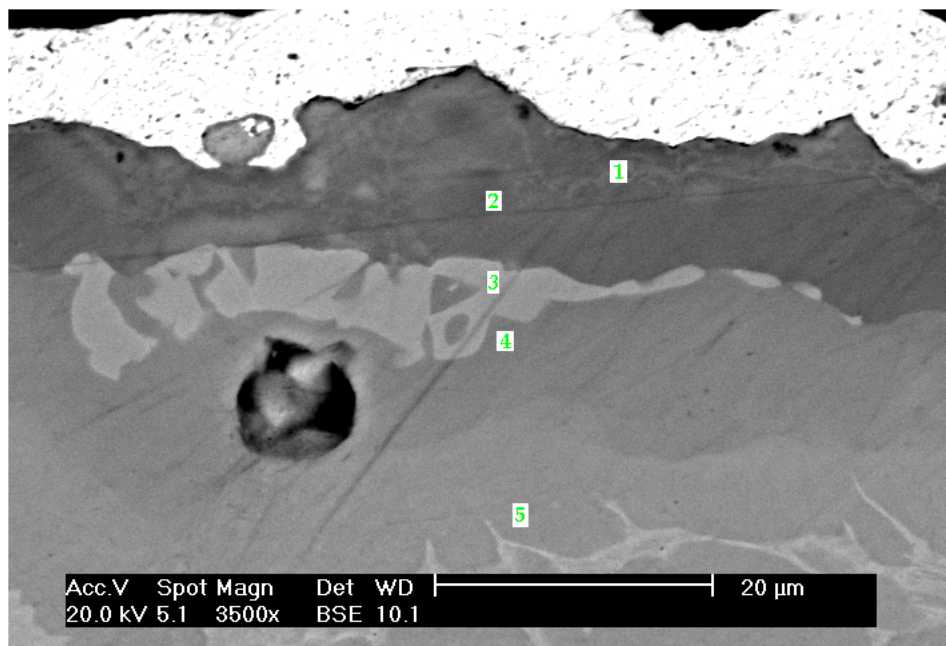
Fases presentes	
DRX: Ti6Al4V pulvimetalúrgico	Mo
	TiAl
	TiN
	Ti <sub>2</sub> AlN
	AlN

**Tabla 6.19: DRX de las fases presentes en muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 3. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 30%wt Mo,10%wt Al,3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**



**Figura 6.18: Imágenes superficiales de muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 3. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 30%wt Mo,10%wt Al,3%wt NH<sub>4</sub>Cl. a) Electrones retrodispersados (BSE). b) Electrones secundarios (SE).**

En las imágenes correspondientes al examen superficial de las muestras mediante el microscopio electrónico de barrido, se obtiene una superficie bastante parecida a las halladas para las muestras del ensayo 2. Esto es, una zona predominante de color gris oscuro, con zonas de color blanco, de diferentes tamaños, distribuidas por toda la superficie. Al igual que en los casos anteriores las zonas oscuras están compuestas por titanio, aluminio y nitrógeno, conforme a los resultados obtenidos del análisis EDX, sólo estando presente el molibdeno en las zonas claras, aunque en estos puntos el contenido del mismo es elevado (aproximadamente 35,5% wt).



**Figura 6.19: Sección transversal de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 3. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 30%wt Mo,10%wt Al,3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

Zona	Elementos presentes (% at)				Descripción
	Ti	Al	Mo	N	
1	37,2	59,2	3,6	0	Ríos claros con alto contenido en Mo.
2	40,5	39,4	0,8	19,3	Zona oscura gruesa por debajo del recubrimiento, con Ti,Al y N.
3	47,8	29,3	3,9	19	Manchas claras, mayor contenido en Mo.
4	63,1	20,9	0,2	15,8	Presencia de huecos. Gran contenido de Ti.
5	64,1	9,9	0,2	25,8	Zona más cercana al sustrato, gran cantidad de Ti y N.

**Tabla 6.20: Composiciones halladas mediante análisis EDX y descripción de sección transversal de muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 3. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 30%wt Mo,10%wt Al,3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

En la figura 6.19 se ve el recubrimiento que se ha creado tras en ensayo 3 en la muestra Ti6Al4V pulvimetalúrgico.

La capa exterior de cobre se aprecia perfectamente sobre el recubrimiento, y seguidamente, hacia el interior del sustrato, se ven 5 zonas de diferentes grises. Los contenidos de cada elemento, conforme a los resultados dados por EDX en cada capa están cuantificados en la tabla 6.20. A grandes rasgos puede llamar la

atención la capa 1, muy similar en color a la 2 pero con diferencia de composición significativa, ya que en la zona 1 no se encuentra nitrógeno y la cantidad de molibdeno es apreciable (9,34% wt, 3,62% at). En la capa 2 puede verse que no hay restos de molibdeno pero sí aparece nitrógeno, probablemente formando compuestos con el titanio y/o el aluminio. En la siguiente zona (3) la presencia de molibdeno es similar a la de la capa 1, por lo que se puede concluir que éste ha difundido.

En cuanto al molibdeno presente hay que decir, que entre la capa de cobre y la zona 1 también aparecieron restos, pero no se han tenido en cuenta en el análisis porque eran pequeños puntos que han quedado atrapados pero que no forman parte del recubrimiento.

Las capas siguientes (4 y 5) muestran las zonas grises que se están viendo en la mayoría de las muestras, con contenidos de Ti, Al y N variables en función a la distancia del sustrato.

En este análisis es importante recalcar la aparición de una capa interior (zona 3) que contiene molibdeno, este hecho no ocurría en el ensayo 2, probablemente debido a que la cantidad de molibdeno presente en el pack para ese ensayo (20% wt) era insuficiente.

#### Ti6Al4V LAMINADO

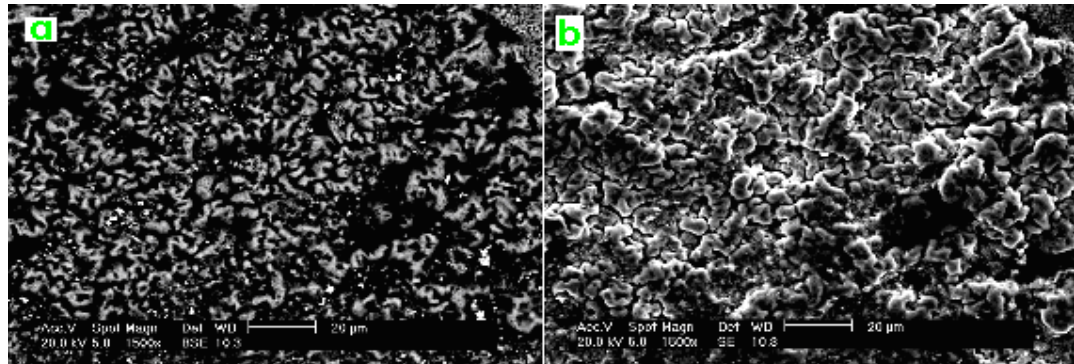
Un análisis mediante difracción de Rayos – X aplicado sobre esta muestra, ofrece la información contenida en la tabla 6.21, de la que resalta la presencia de un compuesto con molibdeno ( $\text{Mo}_2\text{N}$ ), fase que ya apareció en el estudio de la muestra de titanio pulvimetalúrgico correspondiente al ensayo 2. También llaman la atención las pocas fases que se han formado con los elementos comúnmente presentes (Ti, Al y N).

Fases presentes	
<u>DRX: Ti6Al4V laminado</u>	TiN
	$\text{Mo}_2\text{N}$
	$\text{Ti}_3\text{Al}$

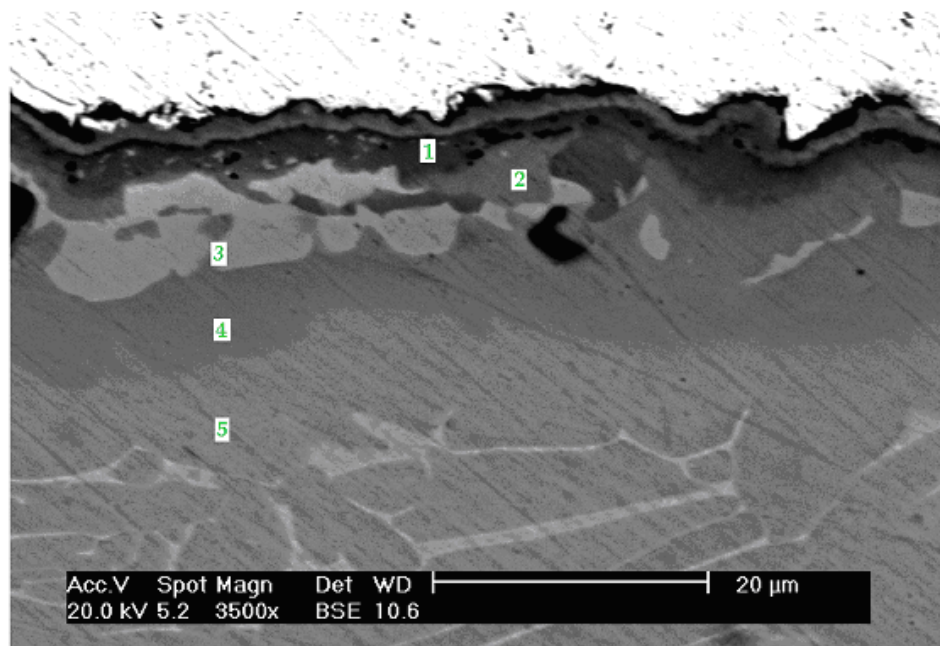
**Tabla 6.21: DRX de las fases presentes en muestra de Ti6Al4V laminado, ensayo 3. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 30%wt Mo, 10%wt Al, 3%wt  $\text{NH}_4\text{Cl}$ .**



Si se observan las imágenes correspondientes al análisis superficial de la muestra mediante SEM (figura 6.20) puede verse la topografía similar a la mayoría de las muestras ensayadas, esto es, una zona gris oscura predominante con mayoría de aluminio, titanio y nitrógeno, y zonas blancas a lo largo de la superficie con contenido variable en molibdeno (además del resto de elementos nombrados).



**Figura 6.20: Imágenes superficiales de muestra de Ti6Al4V laminado, ensayo 3. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 30%wt Mo,10%wt Al,3%wt NH<sub>4</sub>Cl. a) Electrones retrodispersados (BSE). b) Electrones secundarios (SE).**



**Figura 6.21: Sección transversal de Ti6Al4V laminado, ensayo 3. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 30%wt Mo,10%wt Al,3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

Zona	Elementos presentes (% at)				Descripción
	Ti	Al	Mo	N	
1	57,6	13,1	0	29,3	Zona oscura por debajo de Cu. Con Al,N y gran cantidad de Ti.
2	49,6	21,1	0	29,3	Zona gris medio. Gran cantidad de Ti.
3	46,8	26,2	3	24	Zonas clara repartidas por la pieza, mayor contenido en Mo.
4	51,2	22,1	0,2	26,5	Similar a la zona 2, mayoría de Ti y presencia de Al y N.
5	63,6	10,3	0	26,1	Zona más cercana al sustrato, gran cantidad de Ti y N.

**Tabla 6.22: Composiciones halladas mediante análisis EDX y descripción de sección transversal de muestra de Ti6Al4V laminado, ensayo 3. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 30%wt Mo,10%wt Al,3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

La sección transversal de esta probeta es muy similar a la anteriormente comentada (Ti6Al4V pulvimetalúrgico) con la diferencia de que en las capas 1, 2 y 3 (ver figura 6.21) pueden verse algunos poros.

Las capas con tonalidades grises están compuestas, como ya se suponía, y confirmó el análisis en el SEM, por Ti, Al y N, disminuyendo la cantidad de aluminio y aumentando la de titanio a medida que se penetra en el sustrato. Estos elementos correspondan posiblemente a las fases halladas por rayos-X , es decir TiN y Ti<sub>3</sub>Al, cambiando la cantidad de cada compuesto en las distintas capas.

La igual que en la muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico anterior, resulta muy interesante la formación de una capa interna con gran cantidad de molibdeno y que, como se ha dicho, en el ensayo 2 no se creo probablemente por no haber suficiente cantidad de este elemento en el pack.

De los distintos análisis realizados a los 3 tipos de probetas se extraen las siguientes conclusiones de interés:

- Formación de una capa de difusión de 20-50 µm.
- Formación de una capa interior con presencia de molibdeno. Si además nos guiamos por la caracterización de rayos-X, el molibdeno es posible que esté en forma de Mo<sub>2</sub>N.
- Mejor deposición del Mo en Ti6Al4V que en Ti puro, si atendemos a las cuantificaciones obtenidas por EDX.



- No hay grandes diferencias entre las muestras de Ti6Al4V pulvimetalúrgico y laminado.

#### 6.3.4 Ensayo 4

Ensayo 4	%wt			
	Mo	Al	NH <sub>4</sub> Cl	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
	35	5	3	57

**Tabla 6.23: Composición del pack del ensayo 4. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón.**

#### TITANIO PULVIMETALÚRGICO

Los resultados obtenidos mediante rayos – X se muestran en la tabla 6.24. Entre las fases presentes halladas aparecen diversos compuestos de aluminio, titanio y nitrógeno, mezclados en diferentes proporciones. Estos compuestos ya han estado presentes en las muestras analizadas anteriormente. Como elementos individuales puede observarse la existencia de molibdeno y titanio.

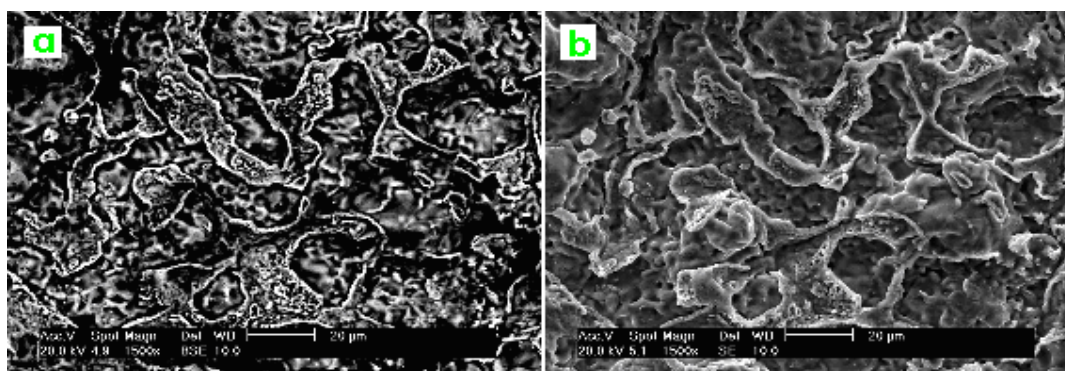
Hay que señalar que el difractograma de esta probeta (ver anexo. Difractogramas) resultó muy difícil de analizar ya que los patrones propuestos no se ajustaban a la perfección con el difractograma obtenido por el equipo de rayos-X, de ahí la gran cantidad de fases aceptadas, si bien alguna de ellas podría estar o no presente en la superficie de la probeta, ya que la coincidencia de picos no resultó exacta, no obstante, como ya se ha dicho, los compuestos aceptados han sido vistos con anterioridad por lo que su presencia es factible.

Fases presentes	
DRX: Ti pulvimetalúrgico	Ti <sub>(1-x)</sub> Al <sub>(1+x)</sub>
	Ti <sub>3</sub> Al
	Mo
	Ti
	TiN
	Ti <sub>2</sub> AlN
	TiAl

**Tabla 6.24: DRX de las fases presentes en muestra de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 4. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 35%wt Mo, 5%wt Al, 3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

Llama la atención el análisis superficial de esta muestra por tener un aspecto totalmente diferente a los vistos hasta el momento. Existe una zona blanca que es un borde y separa dos zonas oscuras y diferentes entre sí.

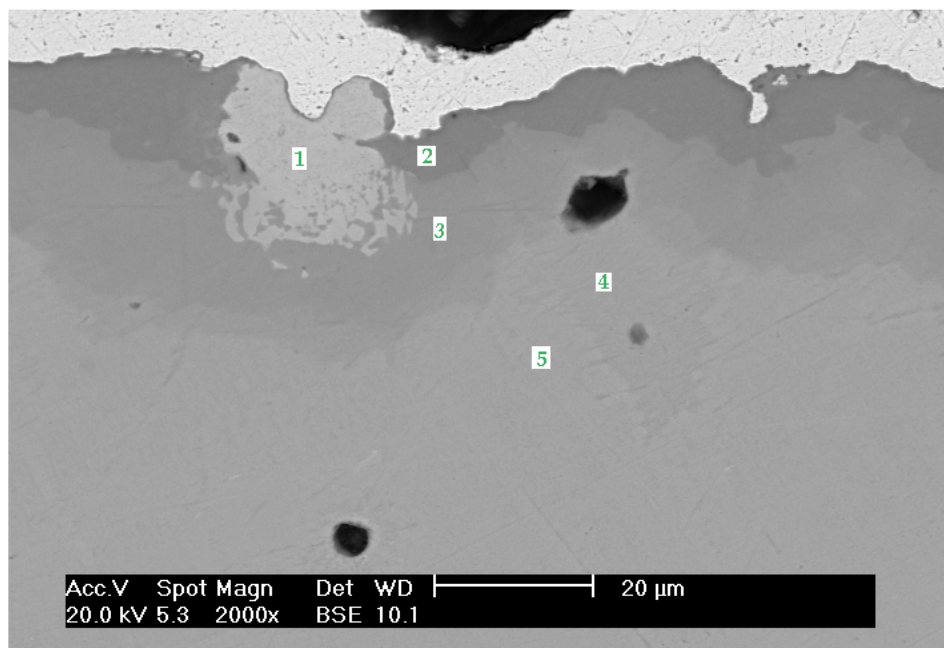
A pesar de las diferencias en la apariencia de la misma, los componentes obtenidos en la cuantificación fueron los vistos habitualmente en este proyecto, es decir, titanio, aluminio y nitrógeno, en distinta proporción, de ahí las diferencias en la orografía de la muestra. No se obtuvo molibdeno en ninguno de los puntos estudiados, a pesar de que el difractograma de rayos-X suponía la presencia del mismo.



**Figura 6.22: Imágenes superficiales de muestra de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 4. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 35%wt Mo,5%wt Al,3%wt NH<sub>4</sub>Cl. a) Electrones retrodispersados (BSE). b) Electrones secundarios (SE).**

En la imagen correspondiente a la sección transversal de la muestra pueden diferenciarse claramente 4 capas (zonas 2-5 figura 6.23). Aparte de éstas zonas existen manchas de color gris claro (zona 1 figura 6.23) con alto contenido en molibdeno (23,64% wt, 8,19% at). Fuera de estas manchas puede decirse que la presencia de molibdeno es nula, si bien el EDX ha cuantificado pequeños valores que pueden considerarse despreciables y ser atribuidos a los márgenes de error del programa.

En las capas correspondientes a las diferentes tonalidades de grises coexisten el aluminio, el titanio y el nitrógeno (ver tabla 6.25), en distintas cantidades y, se supone, formando distintos compuestos. Como viene siendo habitual en los análisis realizados, la cantidad de aluminio disminuye al acercarnos al sustrato mientras que la de titanio aumenta.



**Figura 6.23: Sección transversal de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 4. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 35%wt Mo,5%wt Al,3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

Zona	Elementos presentes (% at)				Descripción
	Ti	Al	Mo	N	
1	31,3	14,8	8,2	45,7	Ríos claros con alto contenido en Mo.
2	35,7	26,2	0,1	38	Zona oscura, aumenta la cantidad de Al.
3	65,2	13,2	0,1	21,5	Zona gris medio, capa muy gruesa, con Ti, Al y N.
4	58,7	8,4	0	32,9	Capa fina y manchas gris claro. Presencia mayoritaria de Ti y N.
5	78,1	0,4	0,3	21,2	Zona más cercana al sustrato, gran cantidad de Ti y N.

**Tabla 6.25: Composiciones halladas mediante análisis EDX y descripción de sección transversal de muestra de Ti pulvimetalúrgico, ensayo 4. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 35%wt Mo,5%wt Al,3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

#### TI6AL4V PULVIMETALÚRGICO

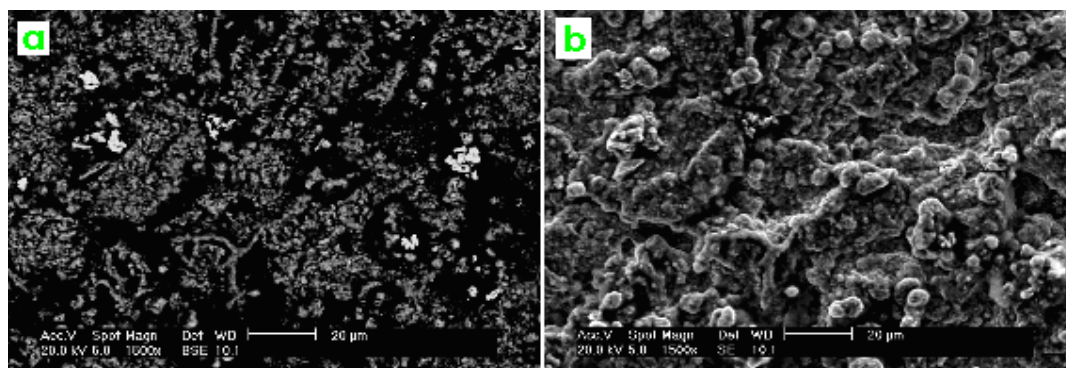
De la tabla 6.26 puede extraerse que las fases formadas en la superficie de la muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico correspondiente al experimento 4 (Tabla 6.23) son intermetálicos de aluminio-titanio y titanio-nitrógeno. Además existen partes de molibdeno y titanio que no han interactuado con otros elementos y se encuentran sobre la superficie, las partes de molibdeno pueden ser restos del pack

o formar parte del recubrimiento, mientras que el contenido de titanio puro probablemente se deba a zonas del sustrato que no han quedado recubiertas.

Fases presentes	
DXR: Ti6Al4V pulvimetalúrgico	Mo
	Ti <sub>(1-x)</sub> Al <sub>(1+x)</sub>
	Ti
	TiN
	TiAl

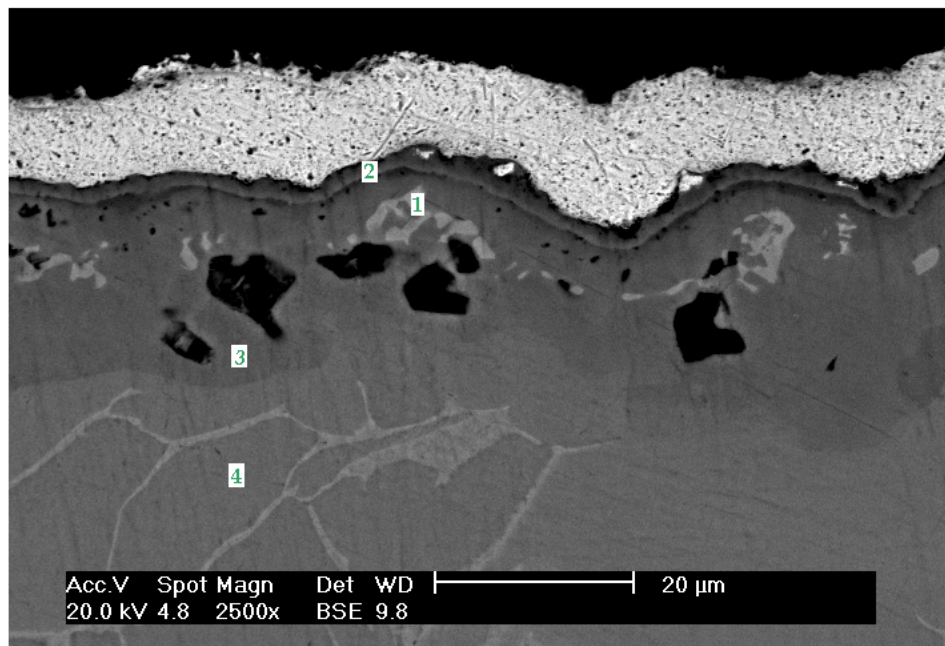
**Tabla 6.26: DRX de las fases presentes en muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 4. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 35%wt Mo,5%wt Al,3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

Las imágenes obtenidas de la observación superficial de la muestra de Ti6Al4V muestran una superficie bastante homogénea en cuanto a forma. Los análisis realizados por EDX mostraban la presencia de titanio y nitrógeno en todas las zonas, mientras que en las zonas grises (las más predominantes) también aparecían grandes cantidades de aluminio. Los puntos blancos resultaron compuestos de molibdeno (82,35% wt) aparte de titanio y nitrógeno en menor proporción.



**Figura 6.24: Imágenes superficiales de muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 4. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 35%wt Mo,5%wt Al,3%wt NH<sub>4</sub>Cl. a) Electrones retrodispersados (BSE). b) Electrones secundarios (SE).**

En el examen de la sección transversal realizado a la pieza de estudio llama la atención la presencia de poros (ver figura 6.25) en la zona del recubrimiento, estos poros surgieron también en otras piezas y pueden estar provocados por el efecto Kirkendall o el efecto halógeno.



**Figura 6.25: Sección transversal de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 4. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 35%wt Mo,5%wt Al,3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

Zona	Elementos presentes (% at)				Descripción
	Ti	Al	Mo	N	
1	46	22,1	4,9	27	Manchas claras, mayor contenido en Mo.
2	49,2	1,9	0	48,9	Capa oscura bajo el recubrimiento de Cu. Con Ti, Al y N, posiblemente TiN.
3	48,5	16,4	0	35,1	Zona gruesa gris oscuro. Con Ti, Al y N.
4	52,3	22,9	0	24,8	Zona más cercana al sustrato, gran cantidad de Ti y N.

**Tabla 6.27: Composiciones halladas mediante análisis EDX y descripción de sección transversal de muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico, ensayo 4. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 35%wt Mo,5%wt Al,3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

El análisis realizado a los elementos presentes en la probeta puede verse en la tabla 6.27. El contenido de molibdeno tiene lugar en las zonas como las del punto 1(figura 6.25). Estas zonas tienen la apariencia de pequeños ríos de color gris claro que se suceden por toda la pieza, como ya ocurría en la muestra de Ti6Al4V pulvimetalúrgico del ensayo 3. El resto de capas analizadas son las típicas vistas hasta ahora con contenidos variados de aluminio, titanio y nitrógeno. Llama la atención la formación de una capa, inmediatamente por debajo del recubrimiento



de cobre (punto 2), que está formada casi exclusivamente por titanio y nitrógeno, posiblemente formando nitruro de titanio.

#### Ti6Al4V LAMINADO

En la tabla siguiente (6.28) se expone el resultado en cuanto a fases presentes en la muestra Ti6Al4V laminada recubierta con el pack correspondiente al ensayo 4 (Tabla 6.23).

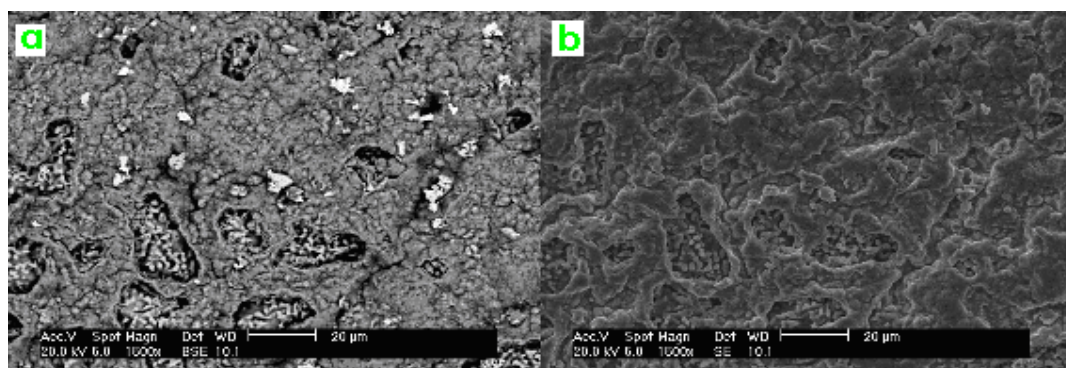
Se puede ver que existe molibdeno en la superficie de la pieza, así como intermetálicos de titanio-aluminio, titanio-nitrógeno y titanio-aluminio-nitrógeno.

Fases presentes	
<u>DRX:Ti6Al4V laminado</u>	Ti <sub>3</sub> Al
	Mo
	TiN
	Ti <sub>2</sub> AlN

**Tabla 6.28: DRX de las fases presentes en muestra de Ti6Al4V laminado, ensayo 4. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón.**

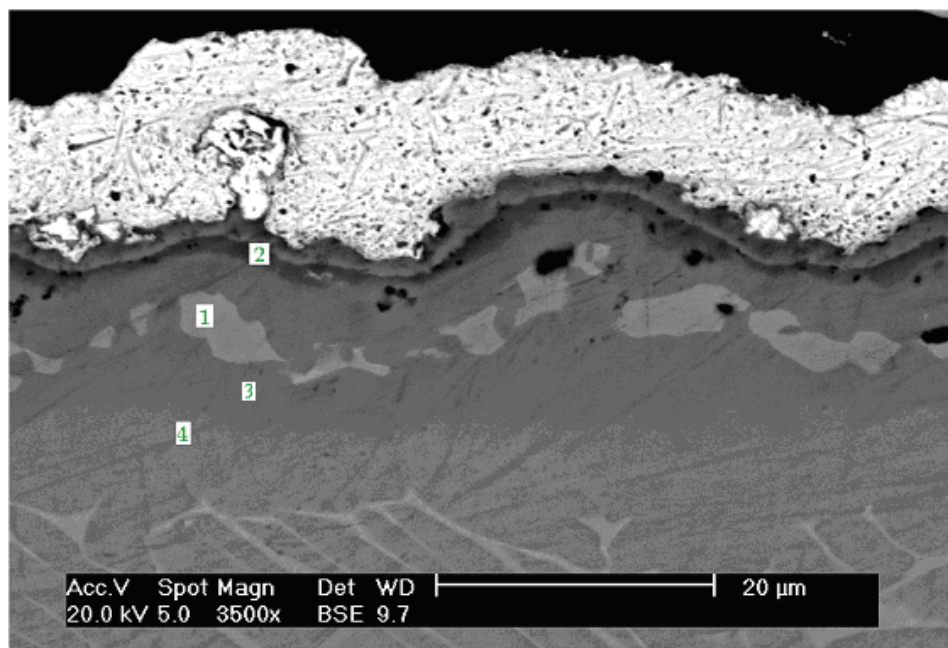
**35%wt Mo, 5%wt Al, 3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

En la figura 6.26 puede verse la superficie de la muestra adquirida por su observación en el SEM. Tiene una apariencia que en parte se corresponde con la mayoría de las piezas revisadas, es decir, predominancia de zonas grises de aspecto arrugado con puntos blancos de alto contenido de molibdeno intercalado, pero al mismo tiempo tiene trozos en los que se asemeja más a lo visto en la pieza de titanio puro correspondiente a este mismo ensayo (ver figura 6.22).



**Figura 6.26: Imágenes superficiales de muestra de Ti6Al4V laminado, ensayo 4. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 35%wt Mo, 5%wt Al, 3%wt NH<sub>4</sub>Cl. a) Electrones retrodispersados (BSE). b) Electrones secundarios (SE).**

En cuanto al estudio de la sección transversal realizado a la probeta, tiene la estructura típica vista hasta ahora, esto es, recubrimiento de cobre y por debajo una fase de "arco iris" de distintas tonalidades de grises en los que existen cantidades variables de titanio, aluminio y nitrógeno. Además, hay zonas distribuidas por toda la pieza, situadas por debajo de la capa 2, (zona 1, figura 6.27 y tabla 6.29) donde existe una cantidad apreciable de molibdeno (15,71% wt, 5,98% at). De igual forma, en el resto de capas se han cuantificado dosis de molibdeno, pero son tan pequeñas que entran dentro del margen de error del SEM, con lo que no puede asegurarse que el molibdeno esté presente en ellas.



**Figura 6.27: Sección transversal de Ti6Al4V laminado, ensayo 4. 35%wt Mo, 5%wt Al, 3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

Zona	Elementos presentes (% at)				Descripción
	Ti	Al	Mo	N	
1	42,8	23,9	6	27,3	Parte clara, mayor contenido en Mo.
2	50,9	25,3	0,6	23,2	Capa oscura muy fina el Cu. Con Ti, Al y N y un poco de Mo.
3	54,1	18,1	0,1	27,7	Zona gris medio, gran contenido en Ti y N, disminuye el Al.
4	62,2	9,8	0,2	27,8	Zona más cercana al sustrato, gran cantidad de Ti y N.

**Tabla 6.29: Composiciones halladas mediante análisis EDX y descripción de sección transversal de muestra de Ti6Al4V laminado, ensayo 4. Realizado a 1000°C durante 6h en atmósfera de argón. 35%wt Mo, 5%wt Al, 3%wt NH<sub>4</sub>Cl.**

Una vez analizadas las muestras del ensayo 4 pueden obtenerse conclusiones similares a las del ensayo 3, es decir, la difusión del molibdeno (probablemente en forma de Mo<sub>2</sub>N o bien Ti-β con Mo en solución sólida) y la mejor deposición de molibdeno en las muestras de la aleación Ti6Al4V con respecto a las de Ti, ya que, a pesar de que en este caso se ha visto que la cantidad de molibdeno presente es algunas zonas del sustrato de Ti era mayor a la presente en al aleación, las zonas de la capa interior rica en molibdeno resultan más homogéneas en Ti6Al4V, mostrándose en la muestra de Ti como manchas en lugar de cómo una capa uniforme.

En general, de todas las caracterizaciones realizadas puede extraerse que queda molibdeno depositado en las muestras. El molibdeno que se obtiene de los difractogramas de rayos-X se corresponde a las zonas superficiales y posiblemente sean restos del pack que han quedado adheridos. El molibdeno presente en las capas interiores puede ser Mo<sub>2</sub>N que los rayos-X no detectan al estar en zonas internas y no en la superficie.

### 6.3.5 Comparación de los resultados por ensayo y tipo de muestra

#### COMPARACIÓN POR ENSAYOS

##### *A) Ensayo 1. Composición del pack 40 %wt Mo, 3 %wt NH<sub>4</sub>Cl, 57 %wt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

En el primer ensayo las especies formadas son prácticamente iguales para los diferentes sustratos. En cuanto al análisis transversal, también se obtuvieron



recubrimientos similares en las 3 muestras, siendo la de Ti6Al4V laminado la que mostró más presencia de molibdeno.

Los recubrimientos presentaban capas de distintos tonos de grises contenidos variables en titanio, aluminio y nitrógeno, teniendo además, la capa más clara, presencia de molibdeno. La capa externa probablemente esté compuesta por TiN. Y es importante la creación de una capa interna rica en molibdeno.

También se observó que la capa más próxima al sustrato presentaba porosidad en los 3 tipos de sustratos debido, posiblemente al efecto Kinkerdall o al efecto halógeno.

*B) Ensayo 2. Composición del pack 20 %wt Mo, 20 %wt Al, 3 %wt NH<sub>4</sub>Cl, 57 %wt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

Las superficies de los distintos sustratos examinados tienen un aspecto similar y bastante homogéneo, con presencia de restos de Mo del pack en la superficie.

No se ha encontrado molibdeno de forma clara en ningún tipo de sustrato en la sección transversal. En los casos de Ti6Al4V no aparece ningún resto de molibdeno, ni en el examen superficial ni en el transversal y en la probeta de titanio puro se obtienen porcentajes de molibdeno tan pequeños que no permiten extraer conclusiones de forma fiable. De este hecho se extrae que un 20% wt de Mo es insuficiente para la deposición del mismo. No obstante, el Al sí quedó depositado (en forma de nitratos) e intermetálicos Ti-Al, por lo que se decidió disminuir su cantidad en los siguientes ensayos para así comprobar si con un menor porcentaje del mismo era suficiente para producir el aluminizado de titanio.

*C) Ensayo 3. Composición del pack 30 %wt Mo, 10 %wt Al, 3 %wt NH<sub>4</sub>Cl, 57 %wt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

El resultado más importante hallado de este experimento fue la formación de una capa interna rica en molibdeno en el caso de los sustratos de Ti6Al4V. En el caso de titanio puro no puede asegurarse la existencia de molibdeno, ya que las cantidades cuantificadas resultaron muy reducidas.

Atendiendo a la presencia del resto de fases (diversos compuestos de titanio, aluminio y nitrógeno) los resultados obtenidos fueron similares entre sustratos y también con respecto a los otros ensayos, es decir, nitruros de Al y Ti e intermetálicos Ti-Al.

*D) Ensayo 4. Composición del pack 35 %wt Mo, 5 %wt Al, 3 %wt NH<sub>4</sub>Cl, 57 %wt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.*

La superficie de la pieza de titanio puro mostró una topografía totalmente diferente a las vistas en los otros ensayos, una superficie con zonas oscuras que parecían tener bordes blancos. Algo parecido pudo verse en la muestra de Ti6Al4V laminado, aunque en este caso la superficie parecía ser una mezcla entre la de titanio puro y la superficie típica con aspecto verrugoso vista en el resto de probetas.

En cuanto a la composición de los recubrimientos, de nuevo se formó la capa interna con presencia importante de molibdeno, capa menos presente en el caso del Ti puro. Asimismo, se formaron el resto de capas con contenidos de Ti, Al y N en distintas fases.

#### COMPARACIÓN POR TIPO DE SUSTRATO

En cuanto al tipo de sustrato utilizado, aunque a nivel superficial los resultados obtenidos son similares, no es así cuando se examina la sección transversal de la muestra. Se observa cómo el molibdeno difunde mejor en la aleación Ti6Al4V que en el sustrato de titanio puro.

La deposición del aluminio se ha producido en todos los casos en que estaba presente como metal donante, pero no ha ocurrido lo mismo en el caso del molibdeno, que en el ensayo 2, con composición 20% wt Mo, 20%wt Al, 3% wt NH<sub>4</sub>Cl no ha aparecido, probablemente por estar presente en el pack en una cantidad insuficiente.

## **Capítulo 7**

# **CONCLUSIONES**

## 7.1 CONCLUSIONES

De los resultados obtenidos, tras los análisis por difracción de rayos-X y microscopía electrónica de barrido, y comentados en el capítulo anterior, puede obtenerse varias conclusiones.

- Se verifica que la formación de un recubrimiento multicapa por medio de pack cementation tiene lugar. En todos los casos se ha formado un recubrimiento con fases estables sobre el sustrato. Además, este recubrimiento resultó poseer varias capas de distinta composición.
- Se verifica la existencia en algunas muestras de óxido de aluminio, pero probablemente como restos del pack y no como especie formada.
- Se verifica la nitruración del titanio en todas las probetas ensayadas.
- Las fases estables creadas fueron nitruros de aluminio y titanio, apareciendo en algunos casos nitruro de molibdeno ( $\text{Mo}_2\text{N}$ ). También se formaron varios intermetálicos Ti-Al, presentes en la mayoría de las probetas en las que se usó aluminio como metal donante.
- Se presentan capas o zonas con contenido en molibdeno en la mayoría de las muestras.
- Respecto a la cantidad de molibdeno hay que señalar, que una cantidad del 20 %wt resulta exigua para la deposición del mismo.
- Se verifica la complejidad a la hora de interpretar el proceso de difusión Mo sobre titanio. Aparte de las variables estudiadas en cuanto a proporciones de los elementos del pack, tiempo y temperatura de proceso, existen otros factores que pueden afectar el proceso de difusión del molibdeno como son la estructura de la red cristalina, el defecto de cristal, los componentes del sustrato y del recubrimiento...etc.
- Se ha puesto de manifiesto la buena capacidad del aluminio para formar recubrimientos sobre muestras de titanio. El aluminio ha formado diversos compuestos tanto con titanio como con nitrógeno en la mayoría de las capas de recubrimiento creadas.
- La adicción de aluminio al pack no aumentó la cantidad de molibdeno presente en el recubrimiento.
- Con una pequeña cantidad de aluminio presente en el pack es suficiente para la formación de especies estables tras el proceso. Con una cantidad mayor, los resultados obtenidos han sido del mismo orden.

- La formación del recubrimiento así como la cantidad de elementos presentes fue diferente en los distintos tipos de sustrato estudiados, obteniéndose una mejor deposición de molibdeno en las deposiciones sobre Ti6Al4V.
- Sería necesario realizar muchos estudios más para poder definir unos valores ideales a la hora de realizar el molibdenizado de titanio.

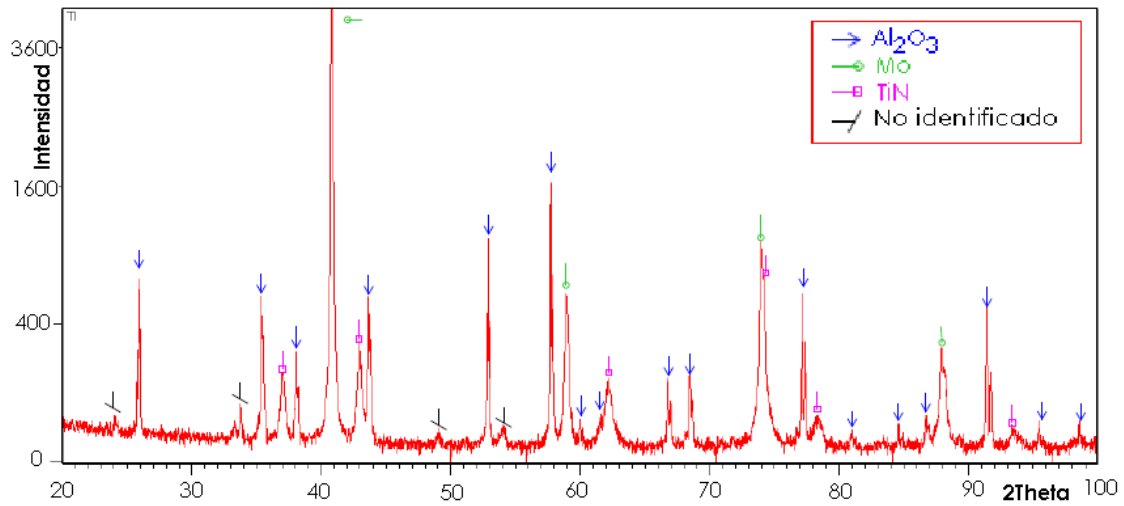
## **7.2 FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN**

A pesar de que los experimentos realizados no hayan sido del todo satisfactorios en cuanto a la creación de capas molibdenizadas sobre sustratos de titanio y Ti6Al4V, se cree que el molibdeno puede ser una solución a la hora de crear recubrimientos resistentes al desgaste, de forma que pueda extenderse su uso en las industrias aeronáutica y automovilística. Para tales objetivos se proponen las siguientes líneas de investigación:

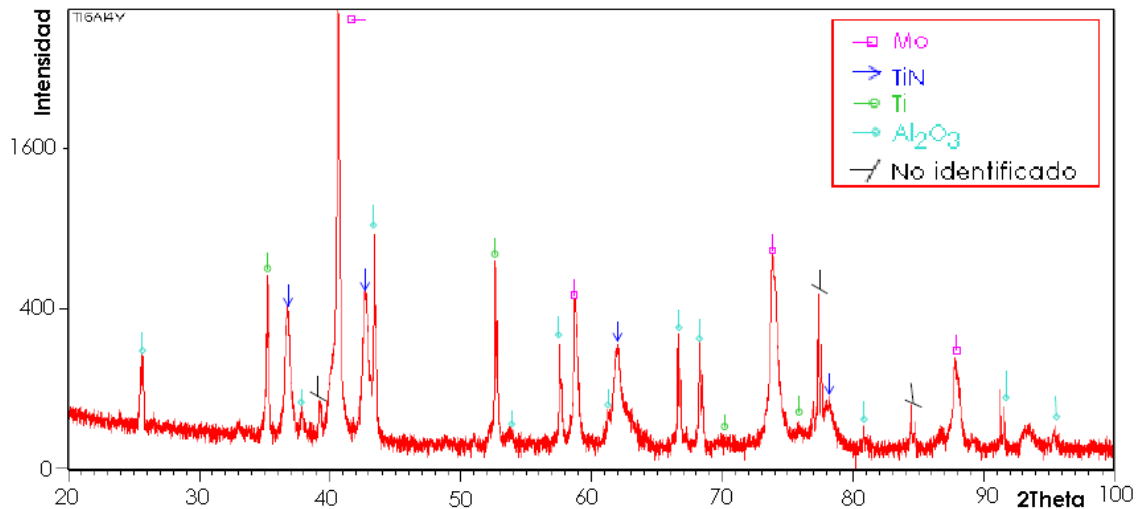
- Realizar codeposiciones de molibdeno con otros elementos más afines con el objetivo de que se formen más fases estables con presencia de molibdeno.
- Comparar los resultados obtenidos con diferentes activadores halogenados, como puede ser  $\text{KBF}_4$ .
- Para una correcta identificación de los posible compuestos de molibdeno sobre la superficie, utilizar técnicas de difracción de rayos-X con ángulo rasante para la identificación de capas de recubrimiento.
- Utilización de microscopía electrónica de barrido que permita una mejor identificación de los componentes de molibdeno.
- Realizar un estudio de la cinética de molibdenizado de los materiales estudiados, para poder entender mejor el proceso de formación del recubrimiento.
- Sería interesante estudiar la microdureza de los recubrimientos obtenidos para confirmar el efecto beneficioso del Mo.

## **Capítulo 8**

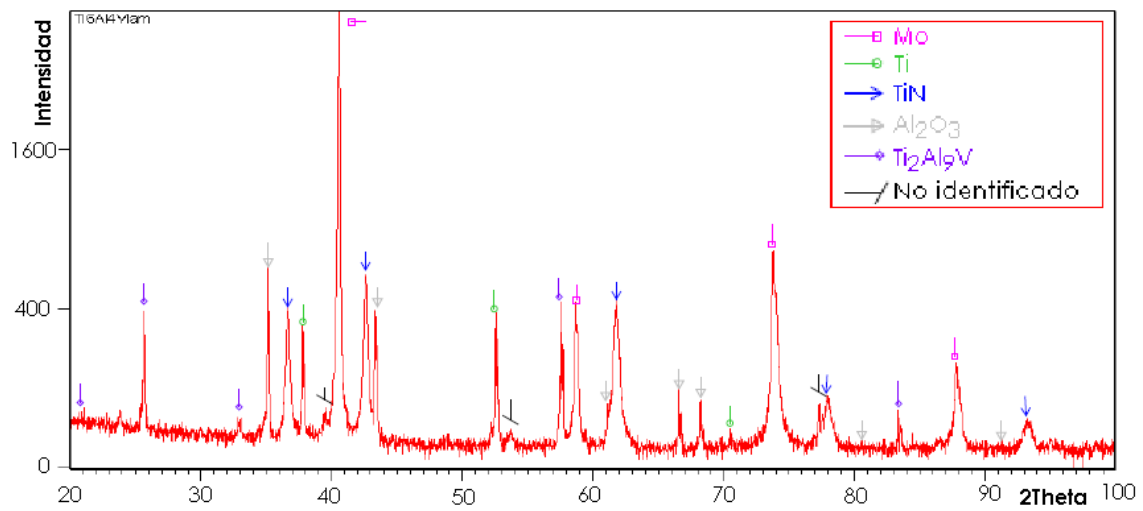
# **Anexo: Difractogramas**



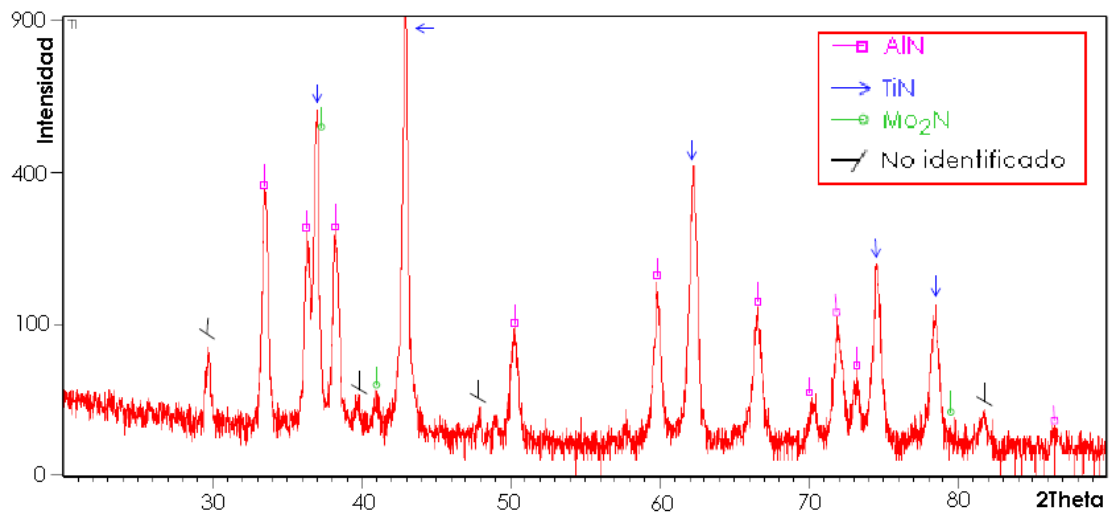
**Figura 8.1: Difractograma. Sustrato Ti pulvimetalúrgico, mezcla 40% wt Mo, 3% wt  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 57% wt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**



**Figura 8.2: Difractograma. Sustrato Ti6Al4V pulvimetalúrgico, mezcla 40% wt Mo, 3% wt  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 57% wt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

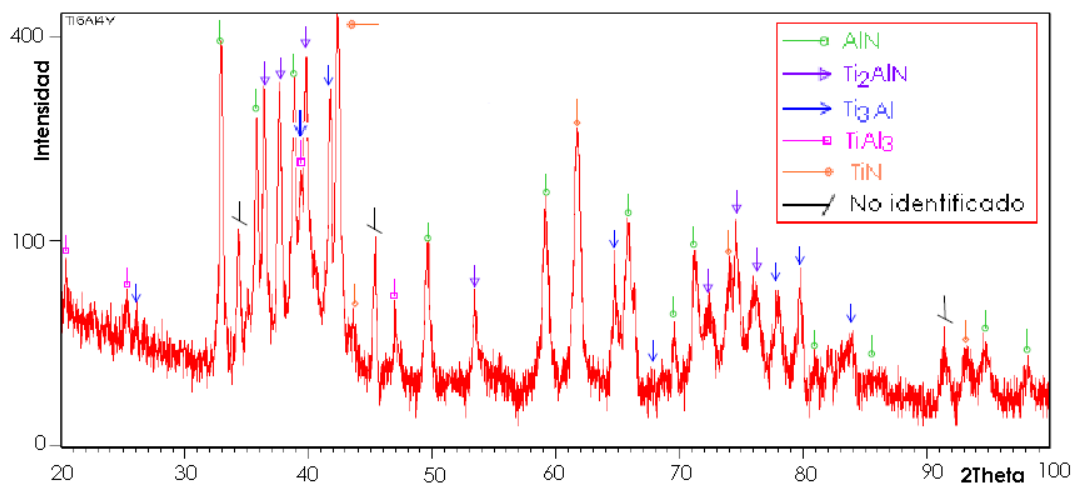


**Figura 8.3: Difractograma. Sustrato Ti6Al4V laminado, mezcla 40% wt Mo, 3% wt  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 57% wt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

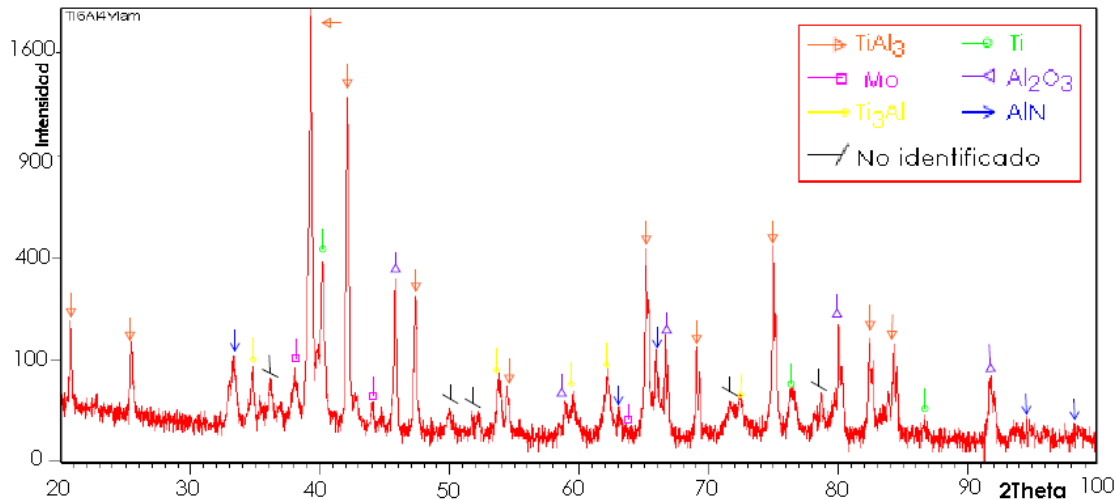


**Figura 8.4: Difractograma. Sustrato Ti pulvimetalúrgico, mezcla 20% wt Mo, 20% wt Al, 3% wt  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 57% wt  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .**

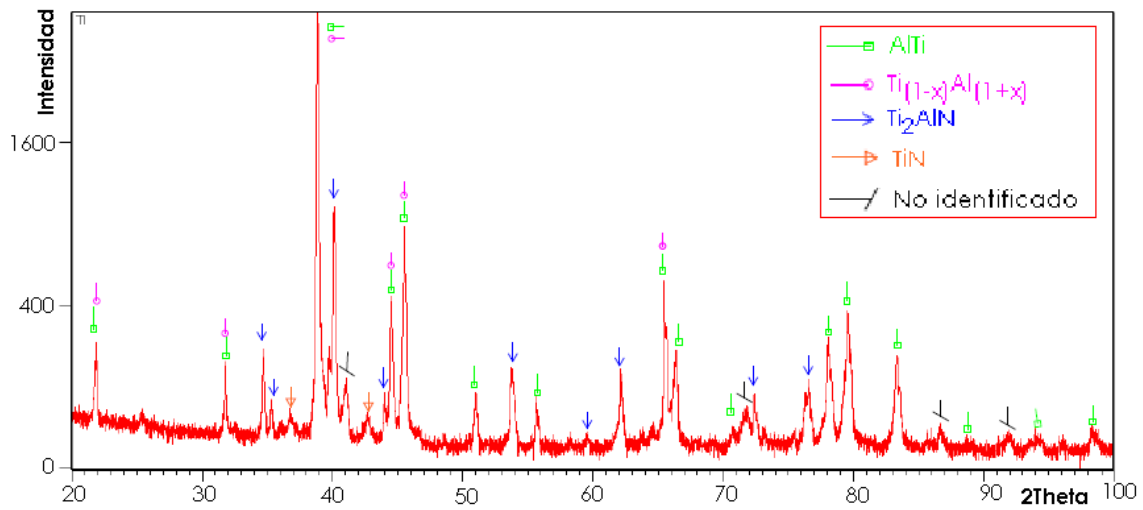




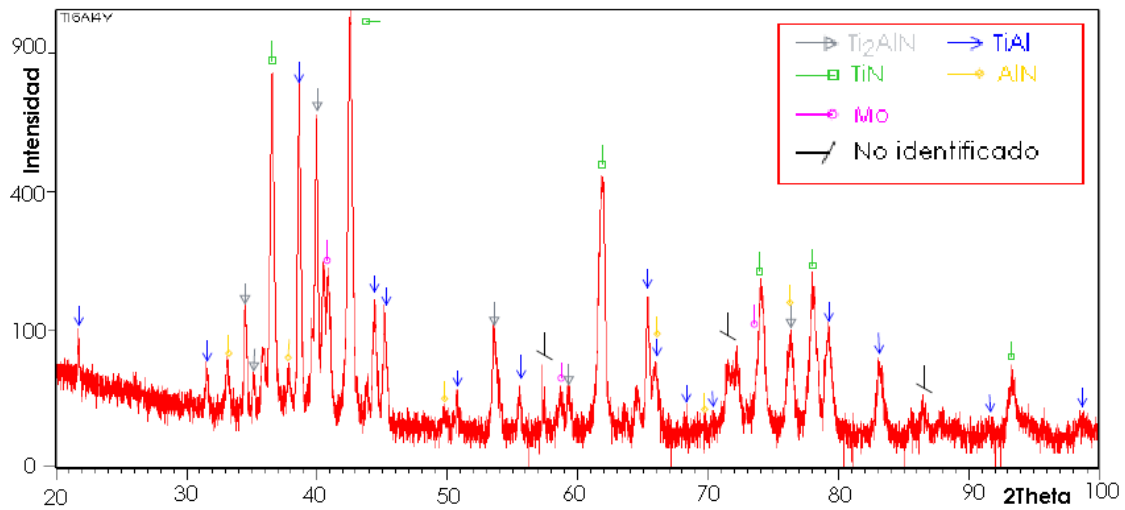
**Figura 8.5: Difractograma. Sustrato Ti6Al4V pulvimetalúrgico, mezcla 20% wt Mo, 20% wt Al, 3% wt NH<sub>4</sub>Cl, 57% wt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**



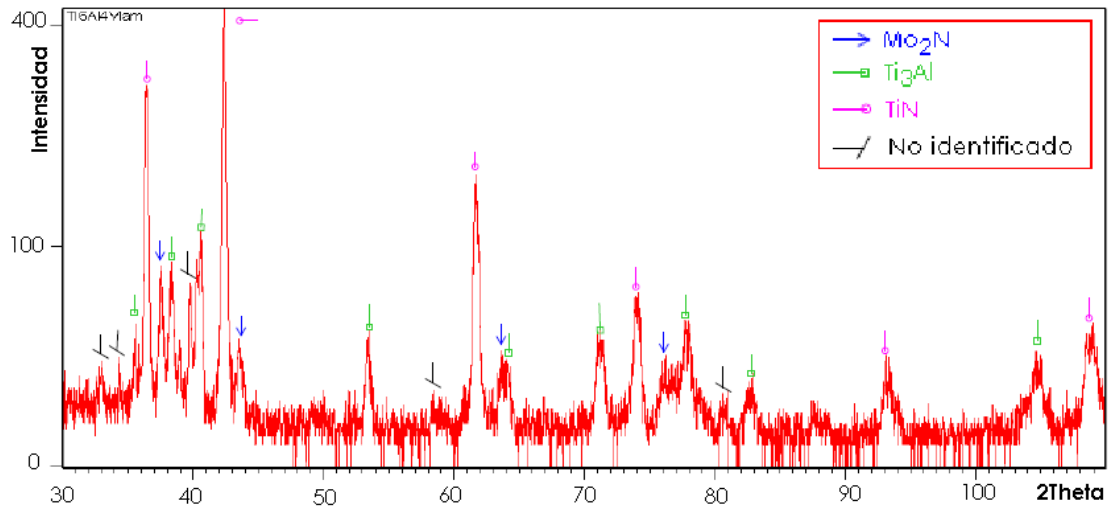
**Figura 8.6: Difractograma. Sustrato Ti6Al4V laminado, mezcla 20% wt Mo, 20% wt Al, 3% wt NH<sub>4</sub>Cl, 57% wt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**



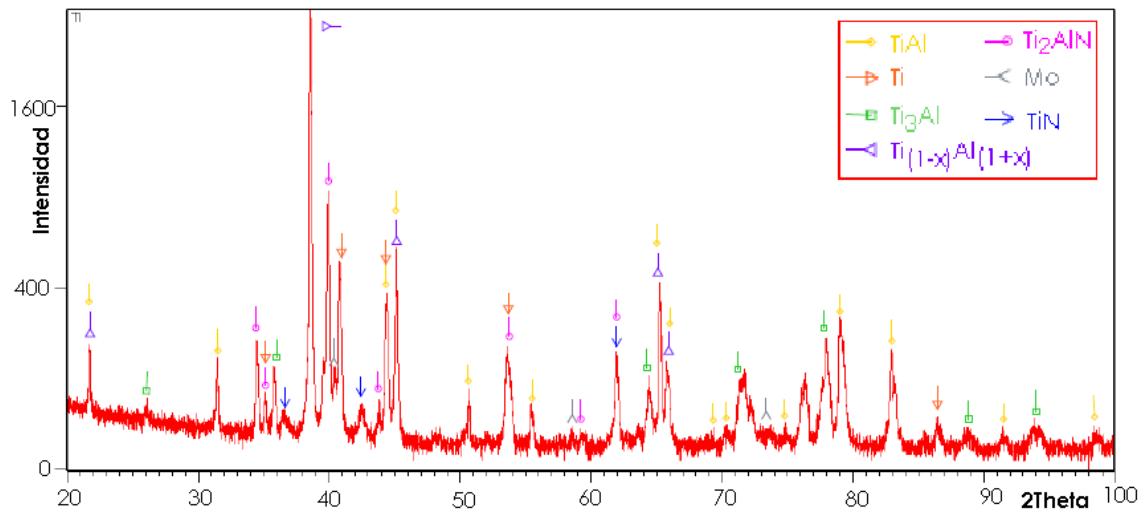
**Figura 8.7: Difractograma. Sustrato Ti pulvimetalúrgico, mezcla 30% wt Mo, 10% wt Al, 3% wt  $NH_4Cl$ , 57% wt  $Al_2O_3$ .**



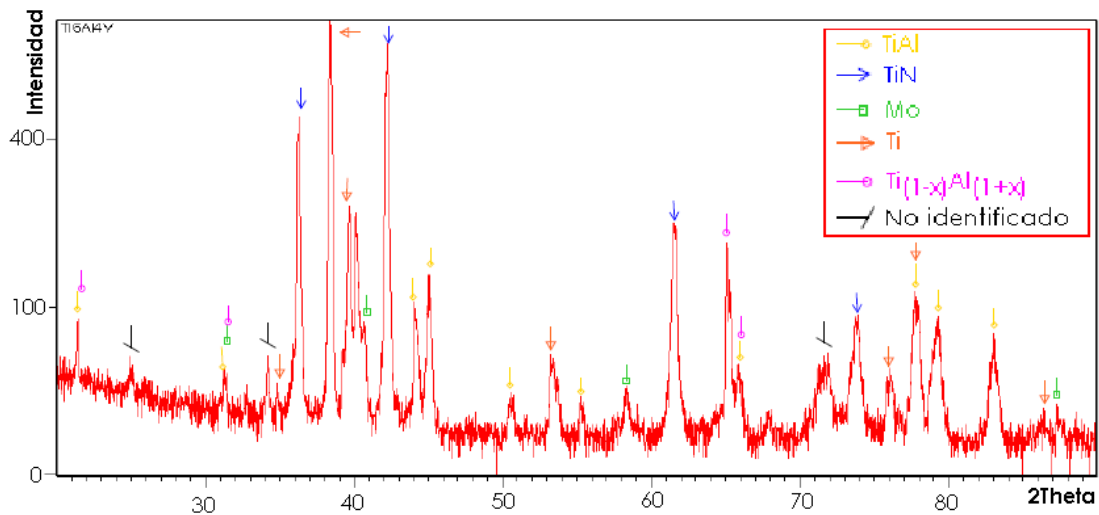
**Figura 8.8: Difractograma. Sustrato Ti6Al4V pulvimetalúrgico, mezcla 30% wt Mo, 10% wt Al, 3% wt  $NH_4Cl$ , 57% wt  $Al_2O_3$ .**



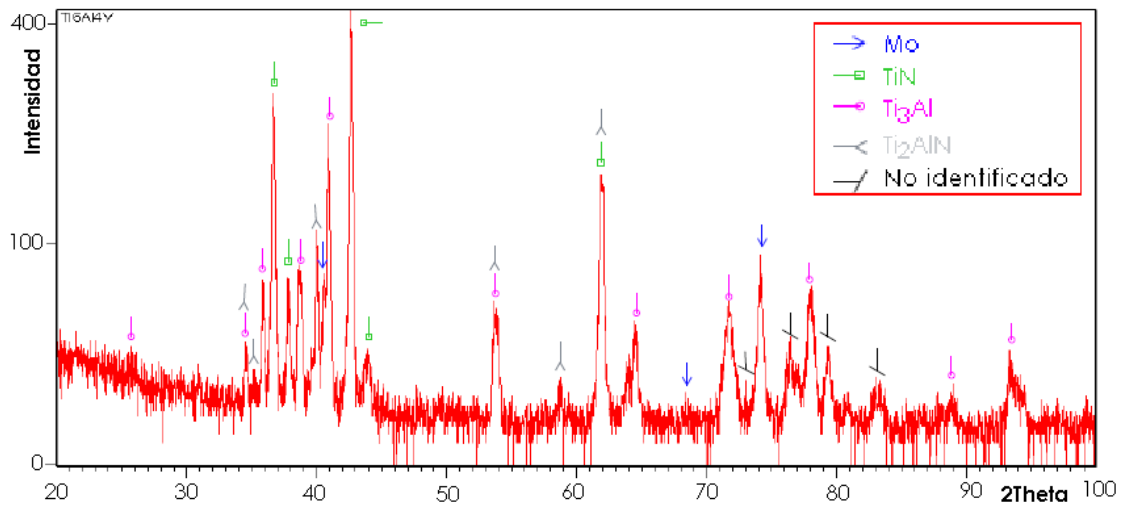
**Figura 8.9: Difractograma. Sustrato Ti6Al4V laminado, mezcla 30% wt Mo, 10% wt Al, 3% wt NH<sub>4</sub>Cl, 57% wt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**



**Figura 8.10: Difractograma. Sustrato Ti pulvimetalúrgico, mezcla 35% wt Mo, 5% wt Al, 3% wt NH<sub>4</sub>Cl, 57% wt Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.**



**Figura 8.11: Difractograma. Sustrato Ti6Al4V pulvimetalúrgico, mezcla 35% wt Mo, 5% wt Al, 3% wt  $NH_4Cl$ , 57% wt  $Al_2O_3$ .**



**Figura 8.12: Difractograma. Sustrato Ti6Al4V laminado mezcla 35% wt Mo, 5% wt Al, 3% wt  $NH_4Cl$ , 57% wt  $Al_2O_3$ .**

## REFERENCIAS

- [1] Meng Q.W., Geng L., and Ni D.R. *Laser cladding NiCo-CrAlY coating on Ti6Al4V*. Materials Letters, Vol. 59, 122, Pgs. 2774-2777. 2005.
- [2] Peng X, Xia C, Liu Y and Zhang Z. *Comparison of molybdenizing and NiCrAlY coating on Ti and Ti6Al4V*. Rare Metals, Vol. 28, Pg. 49. 2009.
- [3] Liang W, Xu Z, Miao Q, Liu X, He Z. *Double glow plasma surface molybdenizing of Ti2AlNb*. Surface & Coatings Technology, Vol.201, Pgs. 5068-5071. 2007.
- [4] Peng X, Xia C, Liu Y., Wang J. *Surface molybdenizing on titanium by halide-activated pack cementation*. Surface & Coatings Technology, Vol. 203, Pgs. 3306-3311. 2009.
- [5] Li J, Xia C, Gu Y. *Effect of temperature on microstructure of molybdenum diffusion coating on titanium substrate*. School of Materials Science and Engineering, Vol.11, Pgs. 15-18. 2004.
- [6] Zhou C. G, Xu H. B, et al. *A study of aluminide coatings on TiAl alloys by the pack cementation method*. Materials Science and Engineering a-Structural Materials Properties Microstructure and Processing, Vol. 341, Pgs. 169-173. 2003.
- [7] Cammarota G. P, Casagrande A, et al. *Effect of Ni, Si and Cr in the structural formation of diffusion aluminide coatings on commercial-purity titanium*. Surface & Coatings Technology, Vol. 201, Pgs. 230-242. 2006.
- [8] Xiang Z. D, Rose S. R, et al. *Codeposition of Al and Si to form oxidation resistant coatings on gamma-TiAl by the pack cementation process*. Materials Chemistry and Physics, Vol.80, Pgs. 482-489. 2003.
- [9] Alam M.Z , Das D.K. *Effect of cracking in diffusion aluminide coatings on their cyclic oxidation performance on Ti-based IMI-834 alloy*. Corrosion Science, Vol. 51, Pgs. 1405-1412. 2009.
- [10] Chang, R. *Química*. 4ª edición. McGraw-Hill. 1992.
- [11] Donachie M. J. *Titanium: A technical guide*. 2ª edición. ASM International. 2000.
- [12] Leyens C, Peters M. ) *Structure and Properties of Titanium and Titanium Alloys*. Publicado Online. Wiley-vch. 2005.
- [13] Sánchez, I.B. *Materiales pulvimetalúrgicos base titanio*. Proyecto fin de carrera. Universidad Carlos III de Madrid. 2001.
- [14] Aerospace Alloys & Applications. Titanium Information Group.(Online) 2002.
- [15] Saito T, Furuta F, Yamaguchi T. *Thermomechanical properties of P/M  $\beta$  titanium metal matrix composite*. Materials Science and Engineering A, Vol.243, I.1-2, Pgs. 273-278. 1998.
- [16] Eisenberg S (Volkswagen AG). Euroforum Titanium materials in automotive. 1998.

- [17] Liu X, Chu P.K, Ding C. *Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications*. Materials Science and Engineering, Vol.47, Pgs. 49-121. 2004.
- [18] ASM Handbook Committee. ASM Handbook Vol. 2: Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. 1992.
- [19] ASM Handbook Committee. ASM Handbook Vol. 18: Friction, Lubrication, and Wear Technology. 1992.
- [20] Buckley D.H. *Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear, and Lubrication*. Elsevier Scientific. 1981.
- [21] Jamal T, Nimmagadda R, Bunshah R.F. *Friction and Adhesive Wear of Titanium Carbide and Titanium Nitride Overlay Coatings*. Thin Solid Films. Vol.73, Pgs. 245-254. 1980
- [22] Gil Mur F J, Manero Planella J, Rodríguez Rius J.M. *Aleaciones ligeras*. Ediciones UPC. 2001.
- [23] Güleriyüz H, Cimenoglu H. *Surface modification of a Ti-6Al-4V alloy by thermal oxidation*. Surface & Coatings Technology. Vol. 192, Pgs. 164-170. 2005.
- [24] Corp, R. B. Titanium Alloy Ti6Al4V. 2004.
- [25] ASM Handbook Committee ASM Handbook Vol 7: Powder Metal Technologies and Applications. 1998.
- [26] FFC- Cambridge process. (Online). Consultado en Febrero de 2011. [http://www.msm.cam.ac.uk/djf/FFC\\_Process.htm](http://www.msm.cam.ac.uk/djf/FFC_Process.htm).
- [27] Enciclopedia Libre Universal en Español. [Online]. Consultado en Diciembre de 2010. <http://enciclopedia.us.es/index.php/Titanio>.
- [28] Gerdemann S. J. *Titanium process technologies*, Advanced materials & processes, Vol.159, Pgs.41-43. 2001.
- [29] Froes F.H, Aeolian D. *Production of Titanium Powder, Powder Metallurgy, Metals Handbook*. American Society for Metals, Vol.7, Pgs.164-168. 1984.
- [30] Moll J.H, Yoltan C.F, McTiernan B.J. *P/M Processing of Titanium Aluminides*, Int. J. Powder Metall Vol. 26, Pgs. 149-155. 1990.
- [31] Antony L.V.M, Reddy R.G. *Processes for Production of High-Purity Metal Powders*. JOM- Journal of the Minerals Metals & Materials Society, Vol.55, Pgs. 14-18. 2003.
- [32] Goodwin P. S., Ward Close C. M. *Mechanical alloying of titanium based materials*. Materials Science Forum, Vol. 235-238, Pgs. 53-58. 1997.
- [33] Frazier W., Koczad M. J. , *Mechanical and thermal stability of powder metallurgy aluminium-titanium alloys*. Scripta Metallurgica, Vol. 21, Pgs.129-134.1987.
- [34] Blanco, G.R. *Estudio de la aleación de titanio Ti6Al4V pulvimetalúrgica*. Proyecto fin de carrera. Universidad Carlos III de Madrid. 2003.

- [35] Pérez Rodrigo I. *Estudio del comportamiento frente a corrosión de aleaciones de titanio pulvimetalúrgicas*. Máster oficial en materiales estructurales para las nuevas tecnologías, Universidad Carlos III de Madrid y Universidad Rey Juan Carlos de Madrid. 2010.
- [36] Williams J. C. *Alternate materials choices--some challenges to the increased use of Ti alloys*. Materials Science and Engineering A, Vol.263, Pgs.107-111. 1999.
- [37] Alman D.E. *Abrasive wear of PM titanium-metal matrix composites*. Metal Powder Report, Vol.53, Pg. 41. 1998.
- [38] Saito T. *A cost-effective P/M titanium matrix composite for automobile use*. Advanced Performance Materials, Vol.2, Pgs.121-144. 1995.
- [39] Moxson V. S, Froes F. H. *Fabricating sports equipment components via powder metallurgy*. Jom-Journal of the Minerals Metals & Materials Society, Vol.53, Pgs.39-41. 2001.
- [40] Metal Powder industries generation [Online]. (Online). Consultado en Marzo de 2011. ]<http://www.mpif.org/IntroPM/intropm.asp?linkid=1>.
- [41] German R. M. *Powder Metallurgy Science*. Segunda edición. Metal Powder Industries Federation. 1994
- [42] Gallardo, G.R. *Comportamiento frente a la oxidación de aceros inoxidable pulvimetalúrgicos tipo AISI 430L de alta densidad*. Proyecto fin de carrera. Universidad Carlos III de Madrid. 2006.
- [43] Ruiz Prieto J.M, García Cambronero L, Torralba J. M, Velasco F. *Manual de Pulvimetalurgia*. Universidad Carlos III de Madrid. 1999.
- [44] Bose, D. S. *High Temperature Coatings*. Elsevier Science & Technology Books. 2007.
- [45] Mattox, D. M. *Handbook of physical vapor deposition (PVD) processing*. William Andrew Publishing/Noyes. 1998.
- [46] Camacho García A. *Recubrimientos de boro depositados por 'Pack Cementation' sobre sustratos de aleación de Ti pulvimetalúrgicos y laminados*. Proyecto Fin de Carrera. Universidad Carlos III de Madrid. 2009
- [47] Carreras L, Montalà F. *Actualidad industrial de las técnicas de recubrimientos de capas duras finas*. Grupo TTC. Recubrimientos Avanzados. 2004.
- [48] Rodríguez Trías R. *Presente y futuro de la implantación iónica*. Ingeniería química, Vol. 362, Pgs. 99-106. 1999.
- [49] ASM Handbook, Surface Engineering, Vol. 5. 1994.
- [50] Xu Y, Yan X.T. *Chemical Vapour Deposition*. Springer. 2010.
- [51] Pierson H. O. *Handbook of chemical vapor deposition (CVD): principles, technology and applications*. Segunda edición. William Andrew Publishing/Noyes. 1992.
- [52] Coi K.L. *Chemical vapour deposition of coatings*. Progress in Materials Science, Vol. 48, Pgs. 57-170. 2003.

- [53] Dybkov, V. P. *Growth kinetics of a chemical compound layers*. Cambridge International Science Publishing. 1995.
- [54] Levine, S. R, Caves R. M. *Thermodynamics and kinetics of pack aluminide coating formation*. Journal of the Electrochemical Society, Vol. 121, Pgs.1051-1064. 1973.
- [55] Hoar T. P, Crown E. A. G. *Mechanism and Kinetics of Chromizing of Mild Steel*. Steel Institute. 1951.
- [56] Chen, F. S, Wang K. L. *The kinetics and mechanism of multi-component diffusion on AISI 1045 steel*. Surface & Coatings Technology. Vol. 115, Pgs. 239-248. 1999.
- [57] «[Molybdenum](http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=616)» (Online). Consultado en Diciembre de 2010.  
<http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=616>.
- [58] Mercado internacional y minería del molibdeno en Chile. (Online). Consultado en Diciembre de 2010.  
<http://www.amchamchile.cl/sites/default/files/Molibdeno.pdf>.
- [59] Ho W.F, Ju C.P, Chern Lin J.H. *Structure and properties of cast binary Ti-Mo alloys*. Biomaterials, Vol.20, Pgs. 2115-2122. 1999.
- [60] Chu M.S, Wu S.K. *The improvement of high temperature oxidation of Ti-50Al by sputtering Al film and subsequent interdiffusion treatment*. Acta Materialia, Vol. 51, Pgs. 3109-3120. 2003.
- [61] Musil J, Hruby H. *Superhard nanocomposite Ti<sub>1-x</sub>Al<sub>x</sub>N films prepared by magnetron sputtering*. Thin Solid Films, Vol.365, Pgs. 104-109. 2000.
- [62] Titanium and Titanium Alloys – Titanium Nitride Coatings, Production and Applications. (Online). Consultado en Febrero de 2011.  
<http://www.azom.com/Details.asp?ArticleID=2620>. 2004.
- [63] Cockeram B. V. *Growth and oxidation resistance of boron-modified and germanium-doped silicide diffusion coatings formed by the halide-activated pack cementation method*. Surface & Coatings Technology, Vol.76, Pgs. 20-27. 1995.
- [64] Cockeram B. V, RaPgs R.A. *The Kinetics of Multilayered Titanium-Silicide Coatings Grown by the Pack Cementation Method*. Metallurgical and material transactions A, Vol. 26A, Pgs. 777-791. 1995.
- [65] Sánchez del Cojo L. Estudio del efecto halógeno en la oxidación de aleaciones Ti-Al-V. Proyecto Fin de Carrera. Universidad Carlos III de Madrid. 2011.
- [66] Picas J. *Titanio*. CMEM. 2004.
- [67] Vetter J, Knotek O, Brand J, and Beele W. *MCrAlY coatings deposited by cathodic vacuum arc evaporation*. Surf. Coat. Technol., Vol.27, Pgs 68-69. 1994.
- [68] Pérez del Pino A. *Coloración del titanio por láser*. Tesis doctoral. ISBN. B.1127-2004/84-688-5504-9. 2003.
- [69] Abu Suilik S. B, Ohshima M, et al. *Preparation of CVD diamond coatings on gamma titanium aluminide using MPECVD with various interlayers*, Vol.82, Pgs. 1325-1331. 2008.



- [70] De Barros M. I, Vandenbulcke L. *Plasma-assisted chemical vapor deposition process for depositing smooth diamond coatings on titanium alloys at moderate temperature*. Diamond and Related Materials, Vol.9, Pgs. 1862-1866. 2000.
- [71] Delmas M, Ucar M, et al. *MOCVD processed platinum-aluminum coatings on titanium alloys*. Surface & Coatings Technology, Vol. 188, Pgs. 49-54. 2004.
- [72] Azevedo A. F, Corat E. J, et al. *Wettability and corrosion tests of diamond films grown on Ti6Al4V alloy*. Surface & Coatings Technology, Vol.194, Pgs. 271-275. 2005.
- [73] Park, Y. G, Wey M. Y, et al. *Enhanced wear and fatigue properties of Ti6Al4V alloy modified by plasma carburizing/CrN coating*. Journal of Materials Science-Materials in Medicine, Vol.18, Pgs. 925-931. 2007.
- [74] Bemporad E, Sebastián M, et al. *Modelling, production and characterisation of duplex coatings (HVOF and PVD) on Ti6Al4V substrate for specific mechanical applications*. Surface & Coatings Technology, Vol.201, Pgs.7652-7662. 2007.
- [75] Bemporad E, Sebastián M, et al. *Tribological studies on PVD/HVOF duplex coatings on Ti6Al4V substrate*. Surface & Coatings Technology. Vol.203, Pgs. 566-571. 2008.
- [76] Grogler T, Zeiler E, et al. *CVD diamond films as protective coatings on titanium base alloys*. Journal of Advanced Material, Vol.31, Pgs. 8-13. 1999.
- [77] Li C, Li M. S, et al. *Improving the surface hardness and wear resistance of Ti3SiC2 by boronizing treatment*. Surface & Coatings Technology, Vol. 201, Pgs. 6005-6011. 2007.